

TS 03/GRE1/0224/D

880

double



OBSERVATOIRE DE GRENoble

LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET TECTONOPHYSIQUE

LABORATOIRE DE MECANIQUE ET PHYSICO-CHIMIE DES SOLIDES

# THESE

présentée par

**Sergey ZUBTSOV**

pour obtenir le titre de DOCTEUR de

**L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENoble I**

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

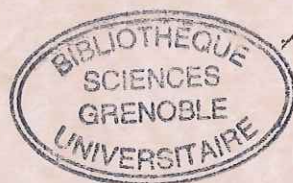
Spécialité: **Science de la Terre et de l'Univers**

## **Etudes expérimentales de la déformation des roches carbonatées par dissolution cristallisation sous contrainte**

Soutenue le 19 Décembre 2003

Composition de jury:

Olivier Vidal	Président	Directeur de Recherche CNRS, Université de Grenoble
Jean-Luc Potdevin	Rapporteur	Professeur, Université de Lille
Bas den Brok	Rapporteur	Professeur, Université de Zürich, Suisse
Jean-Pierre Gratier	Directeur de thèse	Physicien, Université Joseph Fourier, Grenoble
François Renard	Directeur de thèse	Maître de Conférences, Université Joseph Fourier, Grenoble
Vladimir Traskine	Directeur de thèse	Professeur, Université de Moscou
Kun Su	Examineur	ANDRA





**THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I  
EN COTUTELLE AVEC L'UNIVERSITE DE MOSCOU**

*Titre de l'ouvrage:*

**ETUDES EXPERIMENTALES DE LA DEFORMATION  
DES ROCHES CARBONATES PAR DISSOLUTION CRISTALLISATION SOUS CONTRAINTE**

*Auteur:*

**Sergey ZUBTSOV**

*Etablissement:*

**Observatoire de Grenoble  
Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique  
Laboratoire de Mécanique et Physico-chimie des Solides, Université de Moscou**

**RESUME**

La première partie de ce travail concerne l'étude expérimentale et la modélisation de la déformation de roches polyminérales par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. Nous avons effectué une série d'expériences de compaction d'aggrégats contenant de la calcite et de la halite en proportions variées. Dans ces aggrégats, la halite est un minéral «mou» (soluble) qui se déforme facilement et la calcite est un minéral «dur» (peu soluble) qui ne se déforme pas à l'échelle de temps de l'expérience. Nous avons trouvé que la vitesse de déformation des aggrégats de ce type dépend beaucoup de la proportion relative des minéraux dans le mélange. Une augmentation de la proportion de grains «durs» diminue la résistance à la déformation de l'aggrégat. En particulier, la vitesse maximale de compaction n'est pas obtenue pour un aggrégat contenant 100% de halite. La compaction est 24% plus rapide pour un mélange contenant entre 45% et 75% de halite. Cela indique une compétition entre deux mécanismes au niveau des contacts intergranulaires: d'une part la dissolution sous contrainte aux contacts des grains, et d'autre part la cicatrization de ces contacts qui inhibe cette dissolution. Les grains de calcite augmentent la vitesse de dissolution par prévention du deuxième processus. Cet effet peut être quantifié par un seul paramètre extrait des expériences, et qui décrit l'efficacité de la dissolution cristallisation aux différents contacts intergranulaires. Les roches naturelles sont souvent polyminérales et contiennent des proportions variables de minéraux solubles ou insolubles. Ces résultats indiquent donc que la vitesse de déformation des roches par dissolution cristallisation dépend beaucoup de la proportion de chaque minéral. La déformation de roches monominérales par ce mécanisme peut être plus lente que la déformation de roches polyminérales parce que la cicatrization des contacts peut avoir lieu si des grains voisins ont la même minéralogie. Ce résultat est important pour la compréhension de la rhéologie des roches de la croûte supérieure terrestre. Nos études montrent, par exemple, qu'une gouge polyminérale peut se déformer plus vite qu'une gouge monominérale ayant initialement une même distribution de taille des grains.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons réussi les premières expériences de poinçonnement de monocristaux de calcite en présence de fluide. Deux types d'expériences ont été effectués. La vitesse observée de déformation de la calcite est de deux ordres de grandeur plus élevée que l'on prévoyait théoriquement, sur la base de données sur la cinétique de déformation de la halite dans le même type d'expérience, et en prenant en compte la différence de solubilité entre ces deux minéraux. Cet effet peut être expliqué par le développement des microfissures dans la calcite au contact du poinçon. Ce processus doit avoir lieu dans la nature (bassins sédimentaires, gouges) avec une grande variété de vitesses selon la contrainte, la composition du fluide et la densité de microfissures. La présence des microfissures pourrait notamment augmenter la vitesse de dissolution cristallisation dans des failles actives après les tremblements de la terre à cause de la création de nouvelles surfaces et de nouveaux contacts incluant des réseaux de microfissures. Cela pourrait expliquer la déformation par fluage rapide observée après un tremblement de terre.

Ces résultats peuvent être appliqués au comportement des roches de stockage de déchets radioactifs. Le but de ce stockage est de diminuer les flux éventuels des radionucléides vers la biosphère. Les roches du site de la Meuse, où un laboratoire de recherche sur le stockage des déchets radioactifs est proposé, comprennent de la calcite et sont donc susceptibles de déformation par dissolution cristallisation. Les résultats de nos études sont importants pour la compréhension de la déformation de ces roches de stockage dans la mesure où il apparaît que la déformation de ces roches peut être beaucoup plus rapide qu'on le croyait auparavant. Un autre domaine auquel peuvent s'appliquer nos résultats est la séquestration du CO<sub>2</sub> dans d'anciens réservoirs calcaires. La présence de CO<sub>2</sub> dans les pores acidifie le fluide, ce qui augmente la vitesse des interactions fluide-calcite (par augmentation de la solubilité de la calcite et par augmentation de la cinétique de dissolution/précipitation). Nos études confirment que la vitesse de déformation de la calcite par dissolution cristallisation est augmentée d'un facteur proportionnel à l'augmentation de solubilité selon les solutions.

**MOT-CLES**

Calcite, compaction, stockage des déchets nucléaires, diagenèse, dissolution cristallisation sous contrainte, fluide, poinçonnement, roche polyminérale.



OBSERVATOIRE DE GRENOBLE

LABORATOIRE DE GEOPHYSIQUE INTERNE ET TECTONOPHYSIQUE

LABORATOIRE DE MECANIQUE ET PHYSICO-CHIMIE DES SOLIDES

**THESE**

présentée par

**Sergey ZUBTSOV**

pour obtenir le titre de DOCTEUR de

**L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I**

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité: **Science de la Terre et de l'Univers****Etudes expérimentales de la déformation des roches  
carbonatées par dissolution cristallisation sous  
contrainte**

Soutenue le 19 Décembre 2003

Composition de jury:

Olivier Vidal	Président	Directeur de Recherche CNRS, Université de Grenoble
Jean-Luc Potdevin	Rapporteur	Professeur, Université de Lille
Bas den Brok	Rapporteur	Professeur, Université de Zürich, Suisse
Jean-Pierre Gratier	Directeur de thèse	Physicien, Université Joseph Fourier, Grenoble
François Renard	Directeur de thèse	Maître de Conférences, Université Joseph Fourier, Grenoble
Vladimir Traskine	Directeur de thèse	Professeur, Université de Moscou
Kun Su	Examineur	ANDRA





## Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique de Grenoble en collaboration avec le Laboratoire de Mécanique et Physico-Chimie des Solides de l'université de Moscou et le Laboratoire de Physique des Processus Géologiques de l'université d'Oslo. Les travaux ont été effectués sous la direction de F. Renard, J.-P. Gratier et V.Y. Traskine. Les expériences sur le poinçonnement des monocristaux de calcite avec suivi de déplacement en continu ont été effectuées sous la direction de D.K. Dysthe.

Les travaux ont été réalisés dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre l'Université Joseph Fourier de Grenoble et l'Université de Moscou et dans le cadre d'un contrat avec l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA). Certaines parties de cette recherche ont été financées par le CNRS (Action Thématique Innovante et Mi-Lourds Expérimental) et le Conseil Norvégien de Recherche (Programme «Fluid-Rock Interactions»).

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à F. Renard et J.P. Gratier, qui m'ont proposé ce sujet de recherche et tout au long de mes recherches m'ont donné des conseils



précieux et amicaux. Je les remercie aussi pour leur aide concernant la résolution des questions administratives et financières et spécialement pour l'organisation de mes missions.

Je remercie également D.K. Dysthe et V.Y. Traskine pour leur aide.

Je remercie vivement R. Guiguet, L. Jenatton et D. Tisserand pour l'aide technique. Je suis reconnaissant à G. Escorne, C. Pequegnat et M. André pour leur soutien informatique. Je remercie M. Prot pour l'aide à la préparation de mes nombreux ordres de mission.

Enfin, mes remerciements s'adressent aux chercheurs, ingénieurs, techniciens et étudiants des trois laboratoires susmentionnés.

## Résumé

La première partie de ce travail concerne l'étude expérimentale et la modélisation de la déformation de roches polyminérales par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. Nous avons effectué une série d'expériences de compaction d'agrégats contenant de la calcite et de la halite en proportions variées. Dans ces agrégats, la halite est un minéral «mou» (soluble) qui se déforme facilement et la calcite est un minéral «dur» (peu soluble) qui ne se déforme pas à l'échelle de temps de l'expérience. Nous avons trouvé que la vitesse de déformation des agrégats de ce type dépend beaucoup de la proportion relative des minéraux dans le mélange. Une augmentation de la proportion de grains «durs» diminue la résistance à la déformation de l'agrégat. En particulier, la vitesse maximale de compaction n'est pas obtenue pour un agrégat contenant 100% de halite. La compaction est 24% plus rapide pour un mélange contenant entre 45% et 75% de halite. Cela indique une compétition entre deux mécanismes au niveau des contacts intergranulaires: d'une part la dissolution sous contrainte aux contacts des grains, et d'autre part la cicatrization de ces contacts qui inhibe cette dissolution. Les grains de calcite augmentent la vitesse de dissolution par prévention du deuxième processus. Cet effet peut être quantifié par un seul paramètre extrait des expériences, et qui décrit l'efficacité de la dissolution cristallisation aux différents contacts intergranulaires. Les roches naturelles sont souvent polyminérales et contiennent des proportions variables de minéraux solubles ou insolubles. Ces résultats indiquent donc que la vitesse de déformation des roches par dissolution cristallisation dépend beaucoup de la proportion de chaque minéral. La déformation de roches monominérales par ce mécanisme peut être plus lente que la déformation de roches polyminérales parce que la cicatrization des contacts peut avoir lieu si des grains voisins ont la même minéralogie. Ce résultat est



important pour la compréhension de la rhéologie des roches de la croûte supérieure terrestre. Nos études montrent, par exemple, qu'une gouge polyminérale peut se déformer plus vite qu'une gouge monominérale ayant initialement une même distribution de taille des grains.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons réussi les premières expériences de poinçonnement de monocristaux de calcite en présence de fluide. Deux types d'expériences ont été effectués. La vitesse observée de déformation de la calcite est de deux ordres de grandeur plus élevée que l'on prévoyait théoriquement, sur la base de données sur la cinétique de déformation de la halite dans le même type d'expérience, et en prenant en compte la différence de solubilité entre ces deux minéraux. Cet effet peut être expliqué par le développement de microfissures dans la calcite au contact du poinçon. Ce processus doit avoir lieu dans la nature (bassins sédimentaires, gouges) avec une grande variété de vitesses selon la contrainte, la composition du fluide et la densité des microfissures. La présence des microfissures pourrait notamment augmenter la vitesse de dissolution cristallisation dans des failles actives après les tremblements de la terre à cause de la création de nouvelles surfaces et de nouveaux contacts incluant des réseaux de microfissures. Cela pourrait expliquer la déformation par fluage rapide observée après un tremblement de terre.

Ces résultats peuvent être appliqués au comportement des roches de stockage de déchets radioactifs. Le but de ce stockage est de diminuer les flux éventuels des radionucléides vers la biosphère. Les roches du site de la Meuse, où un laboratoire de recherche sur le stockage des déchets radioactifs est proposé, comprennent de la calcite et sont donc susceptibles de déformation par dissolution cristallisation. Les résultats de nos études sont importants pour la compréhension de la déformation de ces roches de stockage dans la mesure où il apparaît que la déformation de ces roches peut être beaucoup plus rapide qu'on le croyait auparavant. Un autre domaine auquel peuvent s'appliquer nos résultats est la séquestration du  $\text{CO}_2$  dans d'anciens réservoirs calcaires. La présence de  $\text{CO}_2$  dans les pores acidifie le fluide, ce qui augmente la vitesse des interactions fluide-calcite (par augmentation de la solubilité de la calcite et par augmentation de la cinétique de dissolution/précipitation). Nos études confirment que la vitesse de déformation de la calcite par dissolution cristallisation est augmentée d'un facteur proportionnel à l'augmentation de solubilité selon les solutions.

## Резюме

Первая часть данной работы – экспериментальное изучение и компьютерное моделирование деформации полиминеральных пород по механизму рекристаллизационной ползучести. Нами проделана серия экспериментов по уплотнению смесей, содержащих кальцит и галит в различных пропорциях. В данных смесях галит является «мягким» (растворимым) компонентом, легко деформирующимся в условиях эксперимента. Напротив, кальцит представляет «твердый» (малорастворимый) компонент, не деформирующийся в процессе уплотнения смеси. Нами было показано, что скорость деформации смеси существенно зависит от относительного содержания в ней зерен каждого минерала, при этом увеличение количества «твердых» зерен облегчает деформацию. В частности, максимальная скорость уплотнения была достигнута не в случае 100%-ного порошка галита, а в случае смесей, содержащих от 45 до 75% этого минерала. В последнем случае наблюдаемая скорость деформации на 24% превышает эту скорость для случая чистого галита. Данный эффект указывает на наличие в эксперименте двух конкурирующих процессов, первым из которых является растворение галита в районах межзеренных контактов, где имеет место повышенное напряжение, а вторым – залечивание межзеренных контактов, приводящее к ингибированию этого растворения. Зерна кальцита увеличивают общую скорость деформации смеси за счет предотвращения второго процесса. Наблюдаемый эффект может быть количественно описан при помощи единственного параметра  $v_c$ , выведенного из данных эксперимента и описывающего эффективность рекристаллизационной деформации для различных типов межзеренных контактов. Встречающиеся в природе горные породы часто состоят из растворимых и нерастворимых минералов в различных пропорциях. Данная работа показывает, что скорость деформации горных пород по механизму рекристаллизационной ползучести в значительной степени зависит от процентного



содержания в них каждого из составляющих их минералов. Рекристаллизационная деформация мономинеральных горных может быть более медленной, чем та же деформация полиминеральных пород. Причина данного явления – залечивания межзеренных контактов, которое может иметь место в случае, если два соседних зерна состоят из одного и того же минерала. Полученные результаты существенно углубляют наше понимание законов деформации земной коры.

Во второй части работы нами впервые осуществлено индентирование монокристаллов кальцита по механизму рекристаллизационной ползучести. В рамках данного направления были проделаны два типа экспериментов. Наблюдаемая скорость деформации кальцита на два порядка превышает теоретически рассчитанную на основе известной скорости деформации галита в аналогичных экспериментах, с учетом разницы растворимостей этих двух минералов. Данный эффект может быть объяснен развитием сети микротрещин в кристалле кальцита под индентором. Предполагается, что подобный процесс быстрой рекристаллизационной деформации кальцита должен иметь место в природе, причем скорость деформации должна существенно варьировать в зависимости от приложенного напряжения, состава жидкой фазы и плотности сети микротрещин.

Совокупность полученных результатов может иметь практическое применение к описанию механических характеристик горных пород, используемых для захоронения радиоактивных отходов. Целью данного захоронения является исключение возможности проникновения радионуклидов в биосферу. Мергели северо-востока Франции, в которых предполагается размещение контейнеров с радиоактивными отходами, содержат значительный процент кальцита, минерала, способного деформироваться по механизму рекристаллизационной ползучести. Полученные нами результаты дают основания полагать, что скорость рекристаллизационной деформации данных пород может быть существенно выше ранее предполагавшейся. Другим возможным приложением полученных результатов является захоронение углекислого газа в карбонатных горных породах. Присутствие углекислого газа в водном растворе, заполняющим поры данных пород, существенно повышает его кислотность, что, в свою очередь, увеличивает скорость рекристаллизационной ползучести пород за счет увеличения растворимости кальцита, равно как и за счет увеличения скорости его растворения и осаждения.

## Sommaire

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>12</b>
<b>CHAPITRE I: RAPPELS THÉORIQUES .....</b>	<b>16</b>
<b>1. Le mécanisme de déformation par dissolution cristallisation sous contrainte .....</b>	<b>18</b>
<b>2. Rôle de la dissolution cristallisation sous contrainte dans la déformation des roches de la croûte .....</b>	<b>20</b>
2.1 Comportement des bassins sédimentaires .....	20
2.2 Comportement des gouges de failles .....	23
<b>3. La dissolution cristallisation par rapport aux autres mécanismes de déformation ductile dans la croûte supérieure .....</b>	<b>24</b>
3.1 Déformation plastique .....	24
3.2 Déformation cataclastique .....	24
3.3 Déformation avec transfert de matière .....	25
3.4 Rotation et recristallisation .....	26
3.5 Cartes de déformation .....	26
<b>4. Différents modèles de dissolution cristallisation sous contrainte .....</b>	<b>27</b>
<b>5. Processus limitant .....</b>	<b>29</b>
<b>6. Effet de la contrainte .....</b>	<b>29</b>
<b>7. Effet de la nature du fluide .....</b>	<b>30</b>
7.1 Solubilité du minéral dans le fluide .....	30
7.2 pH du fluide .....	30
7.3 Phénomènes d'adsorption sur la surface du minéral .....	31
<b>8. Effet de la distance de diffusion .....</b>	<b>32</b>
<b>9. Les lois de déformation des minéraux par dissolution cristallisation sous contrainte .....</b>	<b>33</b>
<b>10. Effet des fissures .....</b>	<b>35</b>
<b>11. L'interface intergranulaire et son évolution au cours du temps .....</b>	<b>36</b>
<b>12. Effets de la composition minéralogique, cicatrisation des joints de grains, effets des argiles .....</b>	<b>39</b>
<b>13. Déformation de la calcite par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte .....</b>	<b>40</b>
<b>14. Etudes expérimentales de la dissolution cristallisation sous contrainte .....</b>	<b>41</b>



15. Déformation des argilites de l'Est par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. Application au problème du stockage des déchets nucléaires..... 46

## CHAPITRE II: COMPACTION EXPÉRIMENTALE D'UN MÉLANGE HALITE-CALCITE PAR LE MÉCANISME DE DISSOLUTION CRISTALLISATION SOUS CONTRAINTE... 48

1. Introduction .....	50
2. Experimental methods .....	54
2.1 Oedometric press.....	54
2.2 Preparation of the mixed aggregates .....	55
2.3 Compaction creep experiments .....	55
3. Experimental results .....	56
3.1 Effect of the mineral fraction on the compaction.....	56
3.2 Verification of the dominant mechanism of deformation .....	59
3.3 Porosity estimations .....	62
3.4 Microstructure observations .....	63
4. Discussion and modelling.....	65
5. Conclusions .....	70
6. Annexe: Montage expérimentale de la compaction de poudres et observation des microstructures de déformation au microscopique électronique à balayage .....	72

## CHAPITRE III: DISSOLUTION CRISTALLISATION EXPÉRIMENTALE DE POUDRES DE CALCITE..... 76

1. Introduction .....	78
2. Appareillage.....	79
3. Préparation des échantillons .....	80
4. Montage expérimental .....	80
5. Discussion .....	81
6. Conclusions .....	82

## CHAPITRE IV: POINÇONNEMENTS DE MONOCRISTAUX DE CALCITE ..... 84

1. Introduction .....	86
1.1 Effect of fluid chemistry.....	89
1.2 Effect of microcracks.....	90
1.3 Increase of the recording sensitivity .....	90

2. Experimental methods .....	91
2.1 PSC indenter experiments with ex-situ deformation measurement.....	91
2.2 High resolution PSC experiments with continuous deformation recording .....	93
3. Results .....	94
3.1 PSC indenter experiments with ex-situ deformation measurement.....	94
3.2 High resolution PSC experiments with continuous displacement recording .....	95
4. Discussion.....	101
4.1 Dominant deformation mechanism .....	101
4.2 Rate limiting process.....	102
4.3 Effect of the mineral solubility .....	103
4.4 Effect of stress .....	104
4.5 Comparison with PSC on halite .....	104
4.6 Effect of the micro-cracks .....	106
5. Conclusion.....	107
6. Annexe: Données expérimentales non reproduites dans l'article.....	111
6.1 Expérience de poinçonnement d'un monocrystal de calcite dans une solution à 5% de $\text{NH}_4\text{Cl}$ et saturée en calcite avec suivi de déplacement en continu.....	114

## APPLICATIONS DES RÉSULTATS OBTENUS ET CONCLUSIONS..... 118

1. Applications des résultats obtenus.....	120
1.1 Stockage de déchets radioactifs .....	120
1.2 Stockage géologique du $\text{CO}_2$ .....	126
2. Perspectives et conclusions .....	128

## RÉFÉRENCES ..... 134



## Introduction



La croûte terrestre peut se déformer de manière rapide (tremblements de terre) ou lente (schistosité, fluage). Les mécanismes des déformations lentes et aiséismiques sont variés dans la nature. On peut noter, par exemple, la déformation plastique à haute température, la dissolution cristallisation sous contrainte à plus basse température (poinçonnement d'un grain par un autre dans des bassins sédimentaires, formation des stylolites, etc...), les glissements grain sur grain (processus qui a lieu dans les gouges des failles actives). La dissolution cristallisation sous contrainte est un mécanisme important de déformation dans la croûte supérieure imbibée de fluides. Ce mécanisme joue un rôle significatif dans la compaction des roches sédimentaires, dans les processus de plissement, pour la formation des stylolites et de la schistosité et dans la déformation des gouges de failles. Malheureusement, nous sommes encore loin de comprendre la physique de ce processus. En particulier, les prédictions des vitesses de déformation des roches par ce mécanisme sont difficiles et les valeurs prédites peuvent varier de plusieurs ordres de magnitude. Une des raisons est la difficulté de valider expérimentalement les lois théoriques dérivées pour ce type de déformation. La vitesse très faible de ces déformations pour la plupart des minéraux est la cause principale des difficultés expérimentales. Le principal objectif de cette thèse a été de développer des méthodes expérimentales qui permettent de franchir cet obstacle.

Dans la première partie du mémoire sont présentés les résultats de déformation expérimentale de la calcite en présence d'eau. La calcite, malgré son ubiquité dans la croûte supérieure, n'a été que très peu étudiée sous l'aspect de sa déformation par dissolution cristallisation, principalement à cause de la vitesse très faible de ce processus. Pourtant, cette question est très importante pour approfondir notre compréhension des processus de déformation de la croûte terrestre. D'un point de vue plus appliqué, la calcite est un minéral constitutif des marnes (argilites de l'Est) où le stockage de déchets radioactifs est envisagé. C'est dans ce cadre que l'ANDRA a soutenu une part des travaux expérimentaux de cette thèse.

L'étude de la déformation de la calcite par dissolution cristallisation sous contrainte aux interfaces entre les minéraux est cruciale car ce type d'étude donne accès aux processus microscopiques de la déformation, ce qui permet de valider directement les notions théoriques existantes. Les méthodes expérimentales adoptées dans le cadre de ce travail offrent la possibilité de déformer de la calcite au niveau des interfaces et de comparer les résultats obtenus avec les modèles théoriques. Les résultats obtenus montrent que, sous certaines



conditions, la calcite se déforme avec une vitesse qui est de quelques ordres de grandeur plus grande qu'on le pensait sur la base de notions théoriques générales.

Une autre partie importante de cette recherche est l'étude expérimentale de la déformation de roches composées de plusieurs minéraux différents par le processus de dissolution cristallisation sous contrainte. Cette question n'a presque pas été abordée auparavant. Les travaux existants ont étudié théoriquement et expérimentalement des roches monominérales comme des cas modèles pour lesquels on peut comparer les prédictions théoriques et les résultats obtenus au laboratoire. Cependant, les roches dans la nature sont souvent plus complexes car polyminérales. La deuxième partie de ce manuscrit étudie cet effet. Dans cette partie, nous avons fait une étude expérimentale de déformation de mélanges de poudres de calcite et de halite. Ce mélange des minéraux est pris comme modèle pour lequel on cherche des lois générales de déformation. Les études expérimentales sont complétées par une étude analytique. Ces résultats ont une application pratique importante pour ce qui concerne notamment les argilites de l'Est qui sont des roches polyminérales, ce que l'on doit prendre en compte quand on considère la vitesse de déformation et la réactivité de ces roches et la stabilité à long terme des sites de stockage des déchets radioactifs.

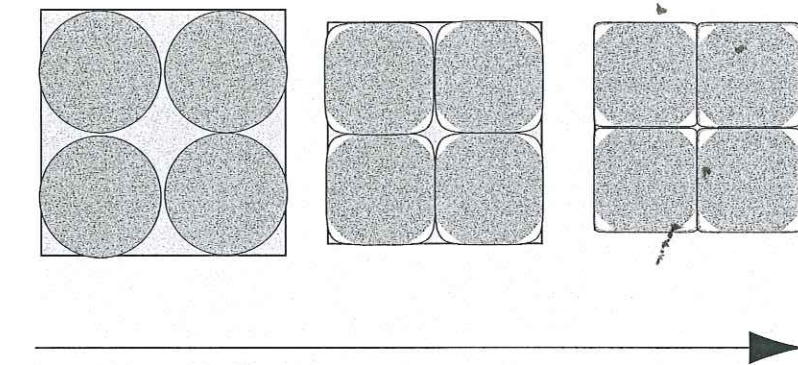
L'aspect important de ce travail est l'approfondissement de la compréhension des aspects chimiques des interactions minéral fluide pendant la déformation. Dans la première partie concernant la calcite, l'interaction de la calcite avec des solutions d'acides faibles joue un rôle très important. La solubilité élevée de la calcite dans de telles solutions accélère la vitesse de déformation et rend possible son étude au laboratoire. La deuxième partie de ce travail est basée sur le fait que la cicatrization est possible entre deux grains de même minéralogie, ce qui ralentit où parfois bloque la déformation. Cependant, la question du rôle des aspects chimiques dans la dissolution cristallisation n'est pas totalement résolue. Une extension possible de ce travail serait de considérer l'adsorption des composants du fluide sur la surface du minéral pendant sa déformation. Cette adsorption peut réduire de manière importante la vitesse de déformation de ce minéral, ce qui serait un moyen de stabiliser les sites de stockage de déchets radioactifs.

## Chapitre I: Rappels théoriques



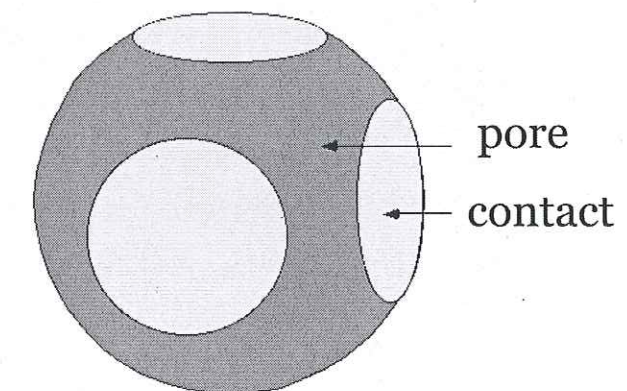
## 1. Le mécanisme de déformation par dissolution cristallisation sous contrainte

Les roches de la croûte supérieure sont constituées d'agrégats minéraux plus ou moins consolidés. Considérons des grains qui sont en contact, qui sont entourés d'une solution saturée, et sur lesquels est appliquée une contrainte normale (Figure 1).



a)

compaction



b)

Figure 1. a) Une roche peut être considérée comme un agrégat de grains en contact, entourés d'une solution saturée et sur lesquels une contrainte normale est appliquée. Le solide se dissout aux joints de grains, les solutés migrent par diffusion au travers d'une couche fluide adsorbée puis précipitent à la surface libre des grains. Le résultat est une compaction collective de l'agrégat par dissolution des sites de contacts et le remplissage des pores par recristallisation. D'après Renard et al. (1999). b) Définition des notions de pore et de contact. D'après Dewers & Ortoleva (1990).

Il existe une couche de solution saturée piégée dans le contact entre les deux grains. L'épaisseur de cette couche est de plusieurs diamètres moléculaires. Cette couche se forme grâce à l'adsorption des molécules de la solution à la surface des grains et permet les échanges chimiques (dissolution et précipitation) entre le fluide et le solide. Le moteur de la



déformation est le gradient de potentiel chimique entre les contacts et les surfaces libres des grains. Les premiers sont soumis à une contrainte plus élevée que les seconds, ce qui augmente leur potentiel chimique et par conséquent leur solubilité. Ainsi le solide se dissout aux joints de grains, les solutés migrent par diffusion au travers de la couche fluide adsorbée puis précipitent à la surface libre des grains. Le résultat est une compaction collective de l'agrégat par dissolution sur des sites de contacts et le remplissage des pores par recristallisation (Figure 1).

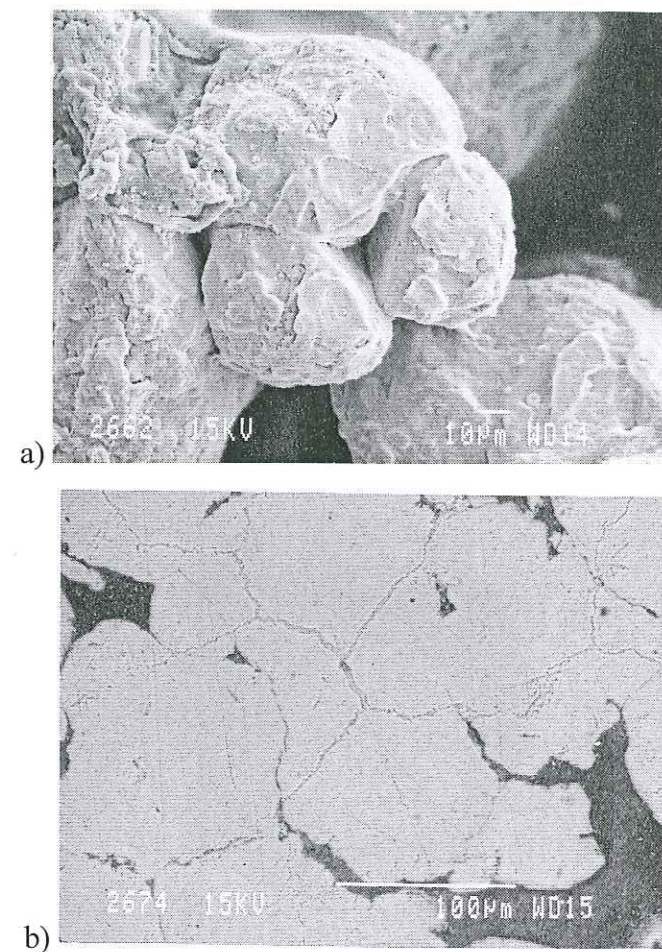


Figure 2. a. Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un agrégat de sel déformé au laboratoire par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. b. Vue d'une section polie perpendiculaire à la déformation. D'après Renard et al. (2001).

Lors de la déformation les grains s'imbriquent les uns dans les autres et la cohésion de la roche augmente. C'est un effet de durcissement. La Figure 2 représente une image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un agrégat de sel, déformé au laboratoire par le mécanisme de dissolution cristallisation. On note la diminution de volume des pores et l'indentation des grains lors de la déformation.

## 2. Rôle de la dissolution cristallisation sous contrainte dans la déformation des roches de la croûte

La dissolution cristallisation est un des trois mécanismes les plus efficaces de déformation de la croûte terrestre (avec la cataclase et la plasticité) les plus souvent observés par les géologues (Sorby 1865; Ramsay 1967). C'est un mécanisme de compaction et de déformation des roches sédimentaires et métamorphiques.

Les carbonates représentent un constituant essentiel et ubiquiste de la croûte supérieure que l'on retrouve à la fois dans les bassins sédimentaires et dans les chaînes de montagne où ils accommodent une grande partie des déformations tectoniques et gravitaires. Les résultats obtenus dans cette thèse peuvent être appliqués notamment pour l'étude du développement de ségrégations lithologiques (stylolites, litages, chemins d'altération, colonnes minéralisées) et pour l'étude de la transition sismique/asismique dans le cycle sismique. Nous aborderons plus tard certaines applications industrielles.

### 2.1 Comportement des bassins sédimentaires

La dissolution cristallisation est un des mécanismes les plus importants de déformation lente asismique des bassins sédimentaires. Elle contrôle l'indentation entre les grains et notamment la réduction de porosité (compaction). Ce processus est essentiel pour conserver des roches réservoirs à l'échelle des temps géologiques. De nombreux marqueurs permettent de caractériser une déformation finie (Gratier 1984):

- Galets impressionnés

Les galets impressionnés sont parmi les témoins les plus connus du processus de dissolution sous contrainte (Sorby 1865). A la surface de ces galets on peut voir des traces de dissolution de quelques millimètres à plusieurs centimètres de profondeur. L'origine de ces traces est le poinçonnement du galet par un autre galet (Mac Ewen 1978).

- Stylolites

Les stylolites sont des structures formées par la dissolution préférentielle le long d'une surface (voir par exemple Stockdale 1922; Durney 1978). On les observe souvent dans des



roches contenant des minéraux solubles tels que la calcite ou le quartz par exemple. Des minéraux insolubles, comme les argiles, sont souvent présents dans les zones de dissolution avec des concentrations plus élevées que dans le reste de la roche. La raison de cet effet est qu'au cours de la dissolution les minéraux solubles se dissolvent et se déplacent en phase fluide, tandis que les minéraux insolubles restent sur place. De plus, la présence de minéraux insolubles et notamment d'argiles dans les sites région de dissolution pourrait augmenter la vitesse de cette dissolution et donc contribuer à la localisation de la dissolution (Renard et al. 1997b).

- Schistosité de dissolution

La schistosité de dissolution correspond à des plans de dissolution parallèles (Cosgrove 1976; Gray & Durney 1979). L'espacement moyen entre ces plans peut être de quelques centimètres à quelques dizaines de microns. La plupart des schistosités décrites comme des schistosités de fracture sont en fait des schistosités de dissolution (Gratier 1993b). Contrairement aux stylolites qui s'observent plutôt dans les roches presque monominérales avec des tailles de grains assez grandes (grès et calcaire), la schistosité de dissolution est observée plutôt dans les roches avec des grains fins et contenant une quantité significative de minéraux argileux (Gratier 1984).

- Fentes colmatées par des cristaux

On trouve assez souvent dans la nature des fentes colmatées par des cristaux issus de la dissolution pendant la formation de stylolites ou de plans de schistosité (Rispoli 1981). Les cristaux à l'intérieur de ces fentes contiennent souvent des inclusions fluides qui témoignent de la présence d'une phase fluide au cours du processus de colmatage (Gratier et al. 1973).

- Cristallisations autour d'objets durs

Ce sont des cristallisations de matière, souvent en forme de fibres, dans les zones protégées autour d'objets durs où la contrainte est plus faible (Mugge 1928). La matière est issue de zones de dissolution voisines (schistosité de dissolution) transférée par diffusion ou advection.

- Poinçonnement

Par ailleurs, on observe souvent dans la nature qu'un grain de minéral relativement insoluble indente un grain d'un autre minéral plus soluble. La Figure 3 montre un exemple de ce type de processus où un grain de mica indente un grain de quartz dans un grès de Mer du Nord.

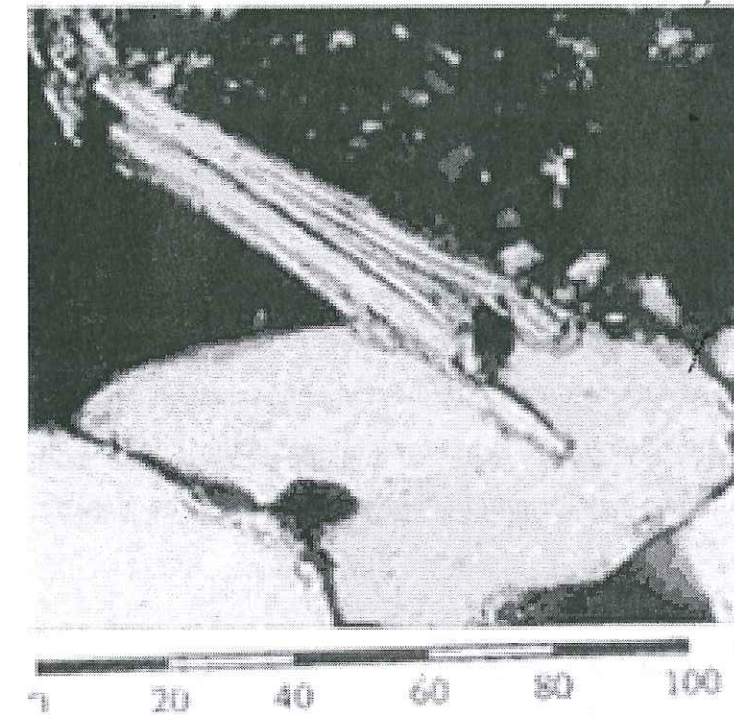


Figure 3. Grain de mica indente un grain de quartz par dissolution-cristallisation sous contrainte dans un grès de Mer du Nord. D'après Renard (1997c).

- Déformation secondaire dans les plis

Caron et al. (1987) ont étudié les transferts de matière dans un pli à l'échelle décimétrique dans des marbres et à des conditions métamorphiques. Ils ont montré que la différence de compétence entre les niveaux riches en quartz et les niveaux pauvres en quartz produit une alternance dans le pli. Ils ont observé un épaississement de la charnière des lithologies riches en quartz. Ceci est causé par un gradient de changement de volume lors de la déformation homogène des niveaux les plus compétents. Le changement de volume est accommodé par des transferts par dissolution et cristallisation qui se traduisent par une différenciation minéralogique entre flancs et charnières des lithologies riches en quartz. Elle résulte d'une dissolution intense du quartz et de la calcite dans les flancs du pli et de leur transport puis cristallisation dans la charnière (Potdevin 1984).



## 2.2 Comportement des gouges de failles

On trouve également des marqueurs de dissolution cristallisation dans des zones de déformation active comme les zones de failles en conditions très superficielles avec deux types de phénomènes associés:

- Des processus de dissolution sous contrainte, qui se développent en présence de fluide, permettent d'accommoder un fluage aisé (Gratier & Gamond 1990).
- Des processus de colmatage qui se développent dans les fractures au cours du temps entraînant des modifications significatives de leurs propriétés de cisaillement et de perméabilité (Daher Ibrahim 2000).

Les deux processus sont liés dans la mesure où les minéraux du colmatage sont souvent issus de la dissolution sous contrainte. On peut schématiser ces processus par la déformation par transfert de matière sous contrainte de petits éléments, dont le jeu est susceptible d'accommoder la déformation d'un massif comportant des minéraux solubles sous contrainte.

Les processus de dissolution cristallisation peuvent contrôler le déplacement relatif de deux blocs engrenés l'un dans l'autre (Gratier 1984). La vitesse de ce déplacement peut être limitée par le transfert de matière depuis une zone qui s'oppose au déplacement (zone de compression maximale avec dissolution) vers une zone ouverte par ce déplacement (zone de moindre contrainte), avec cristallisation en fibres parallèles au déplacement. Ce processus peut permettre de résorber des obstacles au déplacement, de diminuer la longueur des engrenages entre les blocs et donc de diminuer leur résistance mécanique.

La plupart des failles que l'on peut observer dans la croûte supérieure ont dû, au moins à certains moments de leur fonctionnement, présenter un tel processus de transfert par dissolution cristallisation, Gratier et al. (2003). L'observation de cristaux en fibres dans les zones abritées le long des failles est en effet très familière aux géologues qui utilisent les critères de dissymétrie dans les relations fibre/plan porteur pour déterminer le sens du déplacement relatif des blocs de part et d'autre de ces failles. Le mécanisme de croissance de ces fibres est du type fracture-colmatage (crack-seal, Ramsay 1980) et il implique une multitude d'ouvertures successives infinitésimales (d'un ordre de grandeur du micron), qui

sont une condition de l'apparition de ces fibres allongées parallèles aux déplacements successifs.

Récemment Renard et al. (2000) ont simulé, à partir d'observations naturelles, la dissolution cristallisation dans les zones fracturées. Ils ont trouvé une cinétique compatible avec la déformation des gouges après un séisme: ce processus peut être un mécanisme de relaxation de la contrainte dans la gouge et dans les roches voisines après un séisme majeur, durant la période intersismique qui s'étend sur plusieurs jours à plusieurs centaines d'années.

## 3. La dissolution cristallisation par rapport aux autres mécanismes de déformation ductile dans la croûte supérieure

Dans un agrégat, chaque élément est contraint par ses voisins. Une déformation ductile est accompagnée par des déplacements des grains les uns par rapport aux autres, et par leur changement de forme. Plusieurs mécanismes microscopiques peuvent accommoder la dissipation des contraintes à cette échelle (Gratier 1984):

### 3.1 Déformation plastique

La déformation plastique se produit avec changement de la forme des grains par glissement sur des plans privilégiés. Pour chaque minéral, divers systèmes de glissement peuvent être activés selon les conditions (Nicolas & Poirier 1976). Cette déformation est isochimique et se produit à volume constant. Une autre caractéristique est qu'un agrégat peut acquérir des orientations préférentielles par cette déformation. A basse température on voit la formation de plis et maillage. Par contre à température élevée on a glissement des dislocations. Ce processus est courant dans la déformation des solides (notamment des métaux), pour un large domaine de conditions de température et pression. Pour la plupart des minéraux de la croûte terrestre cependant, il nécessite des températures plutôt élevées (plus de 300 à 400°C par exemple pour le quartz) et des contraintes significatives.

### 3.2 Déformation cataclastique



Dans cette déformation la contrainte appliquée conduit à une fragmentation des grains et à leur broyage avec séparation entre les débris et une poudre fine qui entoure ces grains. La déformation cataclastique implique souvent une augmentation de volume (dilatance), ce que la rend sensible à la pression de confinement. Par contre, la température n'a pas de grande influence sur la vitesse de cette déformation (Paterson 1976). Ce mécanisme peut être sensible à la présence d'un fluide dans l'espace intergranulaire qui peut jouer, par sa nature, un rôle lubrifiant et, par sa pression, alléger les contraintes compressives sur le squelette granulaire. Ceci est courant dans les conditions superficielles où le déviateur de contrainte et la vitesse de déformation sont élevés.

### 3.3 Déformation avec transfert de matière

Le transfert de matière au sein du matériau est une autre possibilité pour accommoder les incompatibilités de mouvement des grains sous contrainte. Il existe plusieurs exemples de ce processus selon le chemin de transfert (Nicolas & Poirier 1976).

La déformation peut se produire par un transfert de matière entre surfaces de grains différemment orientées par rapport aux contraintes, avec départ de matière des surfaces soumis aux fortes contraintes, et dépôt sur des surfaces soumise à une compression plus faible ou éventuellement en traction. Il s'agit du fluage de Coble avec diffusion le long des joints de grains. Comme le remarque Elliott (1973), ce type de fluage n'est pas fondamentalement différent de certaines déformations par dissolution cristallisation.

Il y a deux autres cas où la diffusion intervient dans une déformation ductile. Ces types de déformation présentent moins d'analogie avec la dissolution cristallisation. Ce sont:

- le transfert par diffusion entre dislocations soumises à des forces différentes (Friedel 1964; Nabarro 1967);
- le glissement des dislocations mais avec restauration, i.e. dissipation par diffusion des obstacles au glissement (montée des dislocations), c'est le fluage de Weertman (1968).

La superplasticité est un autre exemple de déformation des roches avec transfert de matière. Ce processus se développe sous la condition que la taille des grains reste stable et très petite (inférieure à 10 microns). La vitesse de déformation est inversement proportionnelle à la taille des grains. La température doit être élevée (0,5 fois la température de fusion). La

déformation peut être assez significative (plus de 1000%). Pour cette déformation par ce mécanisme les grains ne présentent pas de déformation interne. Comme l'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que dans le cas du fluage de Coble, Ashby & Verral (1973) ont proposé un modèle pour cette déformation basé sur l'idée que le glissement entre les grains est accommodé par diffusion aux joints de grains.

### 3.4 Rotation et recristallisation

Une réorientation des grains peut être obtenue par un simple réarrangement mécanique s'il y a possibilité de glissement relatif entre les particules. Cela a été proposé par March (1932) pour la compaction de matériaux argileux. Ce n'est pas vraiment un mécanisme de déformation mais plutôt un modèle géométrique de déformation. Sous l'effet de la contrainte, les minéraux de forme non équant, inclus dans une matrice visqueuse, ont tendance à se réorienter (par exemple les phyllites deviennent perpendiculaires à la direction de compression maximale). Plusieurs auteurs (Oertel & Curtis 1972; Tullis & Wood 1975) considèrent la réorientation mécanique des particules comme un mécanisme important de déformation. Par contre d'autres (Siddans 1976 par exemple) postulent plutôt que c'est une recristallisation orientée qui est responsable de ce type de déformation.

### 3.5 Cartes de déformation

Pour mieux comprendre les rapports entre les différents mécanismes de déformation, on utilise des cartes de déformation. Ashby (1972) a pris comme coordonnées les termes dépendants de la température et de la contrainte effective. Elliott (1973) utilise les termes dépendant de la température et de la taille des grains. Le premier type est utilisé plus souvent, parce qu'il permet de traiter plus facilement les résultats expérimentaux. Le second type de diagramme est utile pour le report de données naturelles. La répartition des divers mécanismes de déformation en fonction de la température et de la contrainte est représentée dans les exemples de la Figure 4.



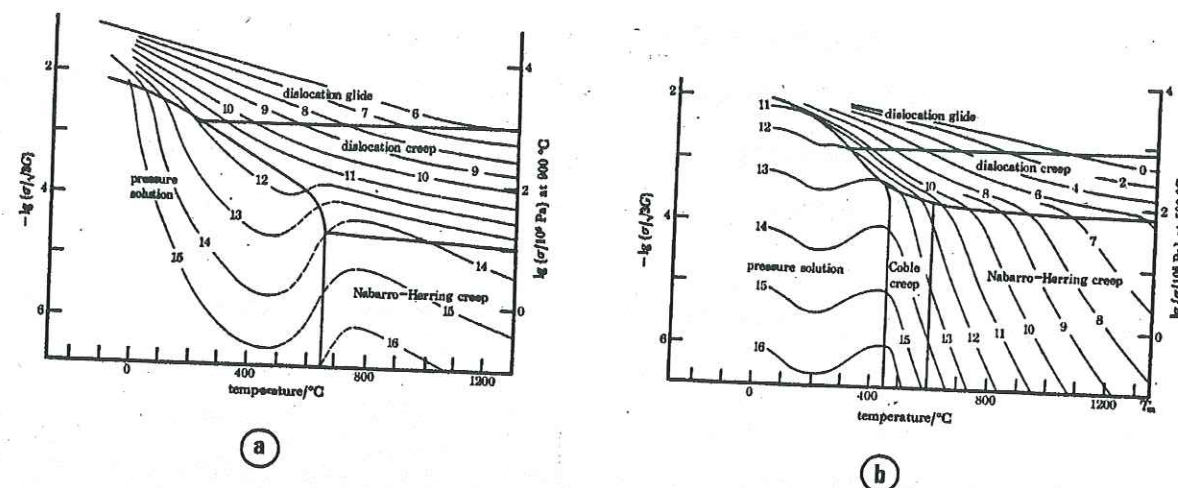


Figure 4. Carte de déformation du quartz (a) et de la calcite (b). Les courbes indiquent la vitesse de déformation (log).  $\sigma$  est la contrainte différentielle appliquée. Le diamètre des grains est  $100 \mu\text{m}$ .  $G$  est le module de cisaillement pour la déformation plastique. La forme sinusoïdale des courbes de la vitesse de déformation de la calcite par dissolution cristallisation représente une concurrence entre trois effets qui évoluent avec l'augmentation de température: d'une part une diminution de la solubilité lorsque la température augmente et d'autre part une augmentation de solubilité à cause de l'augmentation de la contrainte (cette augmentation de solubilité à cause de la contrainte est plus prononcée quand la température est élevée) et une augmentation de la vitesse de diffusion. D'après Rutter (1976).

#### 4. Différents modèles de dissolution cristallisation sous contrainte

Dans l'étude des mécanismes de dissolution cristallisation sous contrainte, la compréhension du comportement du fluide piégé entre deux solides sous contrainte est un objectif majeur. Ce fluide doit en effet à la fois avoir les propriétés chimiques d'une solution (possibilité de réaction et de diffusion) et en même temps ce fluide doit être capable de supporter des contraintes différentielles (sinon il serait expulsé de l'interface). Il existe donc différents modèles de phase fluide piégée sous contrainte.

Dans le premier modèle qu'on appelle «water film diffusion model» le minéral est supposé se dissoudre à l'intérieur d'un film fluide homogène piégé dans le contact entre deux grains. Le transfert de matière dissoute se produit par diffusion le long de ce film fluide piégé sous contrainte. La précipitation a lieu sur la surface libre des grains (Weyl 1959; Rutter 1976). La force motrice de cette déformation est la différence de contrainte normale entre la surface du contact et la surface libre. Dans ce cas, la dissolution du minéral est provoquée par la différence entre la contrainte normale à l'interface et la pression de pore. Il est généralement admis que la diffusivité des solutés le long du film fluide piégé est de quelques ordres de magnitude inférieure à la diffusivité dans le fluide des pores (Rutter 1976). Cependant, Revil (2001) a trouvé que la diffusivité de la silice dans la phase fluide piégée est

probablement égale, ou proche de la diffusivité dans le fluide des pores. Des calculs par dynamique moléculaire ont aussi montré que le coefficient de diffusion dans un film fluide est du même ordre de grandeur que dans un fluide libre tant que le film a une épaisseur de plus de trois couches d'eau (Dysthe et al. 2002a). Des expériences récentes sur des interfaces entre micas ont confirmé ces calculs (Alcantar et al. 2003). Reste que l'extrême finesse de l'épaisseur de la phase fluide impose des taux de transfert par diffusion très faibles. Cette épaisseur du film fluide est inversement proportionnelle à la contrainte jusqu'à une épaisseur minimale (de quelques couches moléculaires) qui ne peut plus être réduite (Renard et Ortoleva 1997). Dysthe et al. (2002a) ont réalisé des simulations de dynamique moléculaire de la structure et des propriétés diffusives de films fluides piégés à des conditions de température et de contrainte qui correspondent à des profondeurs de 1, 3 et 10 kilomètres dans la croûte supérieure. Ils ont trouvé que le coefficient de transport de masse (épaisseur de film fluide multipliée par le coefficient diffusif) du film fluide piégé diminue d'un facteur 40 de 1 à 3 kilomètres de profondeur et qu'il reste presque constant entre 3 et 10 kilomètres de profondeur. L'explication de ce dernier effet est basée sur le fait que l'augmentation de la diffusivité provoquée par l'augmentation de la température avec la profondeur est équilibrée par la diminution de l'épaisseur du film fluide à cause de l'augmentation de contrainte et par le fait que cette épaisseur se stabilise sur une valeur minimale, donc ces deux effets inverses se neutralisent.

Dans le second modèle, le modèle dit «free-face pressure solution», la dissolution se produit aux limites du contact, ce qui induit l'érosion progressive du contact entre deux grains. Cette érosion est suivie par la destruction plastique ou cataclastique du contact (Bathurst 1958; Pharr et Ashby 1983; Tada et al. 1987). Dans ce modèle, l'énergie de déformation (élastique, plastique) le long de la face libre du matériel sous contrainte hétérogène est la force motrice du transfert de masse. Pour ce cas, Sprunt & Nur (1977) et plus tard den Brok & Morel (2001) ont étudié la contribution de l'énergie élastique sur la dissolution des minéraux sous contrainte. Dans des conditions similaires, Tada et al. (1987) ont trouvé que la déformation plastique dans la région du contact peut être fondamentalement importante. Il a été montré expérimentalement (Gratier 1993) que ce mécanisme se développe tout particulièrement lorsque la solution est largement sous saturée par rapport au solide.



Dans le troisième modèle, le modèle «island-chanel», il est supposé que le contact entre deux grains contient des structures en « îles et canaux » à l'échelle nanométrique (Raj & Chyung 1981) ou micrométrique (Spiers et al. 1990; Spiers & Brzesowsky 1993; Gratz & Bird 1993a, b). Dans cette structure les îles supportent la contrainte et les canaux sont un chemin efficace de diffusion. La dissolution cristallisation par le mécanisme décrit dans «water film model» se produit aux sites du contact (aux îles). Par contre, le «free-face pressure solution» peut avoir lieu dans les canaux.

Pour tous les modèles discutés, la force motrice de la déformation peut être exprimée en termes de différence de potentiel chimique entre les zones de dissolution et les zones de précipitation (Gibbs 1877; Paterson 1973; Robin 1978; Lehner & Bataille 1985):

$$\Delta\mu = \Delta\sigma_n V + \Delta W_E + \Delta W_P + \Delta W_S \quad (1)$$

où  $\sigma_n$  est la contrainte normale,  $V$  est le volume molaire du solide,  $W_E$ ,  $W_P$  et  $W_S$  sont les énergies élastique, plastique et énergie de surface respectivement.

## 5. Processus limitant

La vitesse de déformation est une fonction de trois processus en série :

- la dissolution aux joints de grains;
- la diffusion dans le film fluide adsorbé à l'interface entre les grains;
- la précipitation sur la surface libre des grains.

Si une de ces trois étapes est bien plus lente que les deux autres, elle devient limitante et impose la vitesse totale de déformation (Raj 1982). Si le processus est limité par la diffusion, on appelle ce régime «régime diffusif», dans le cas contraire on l'appelle «régime cinétique». Si les vitesses de chacune de ces étapes sont proches, il est possible d'écrire des lois intégrant l'ensemble de ces étapes (Potdevin 1984; Renard et al. 1999), mais il est difficile de les vérifier expérimentalement.

## 6. Effet de la contrainte

Le processus de fluage par dissolution cristallisation implique des différentiels de contrainte bien inférieurs à ceux qui sont requis pour promouvoir des déformations

cataclastiques. Ainsi, avec des taux de déformation géologiques ( $10^{-11}$  à  $10^{-14}$  s<sup>-1</sup>) (Gratier & Gamond 1990), le fluage par dissolution cristallisation requiert des différentiels de contrainte 10 à 100 fois inférieurs à ceux requis pour déformer les mêmes roches au laboratoire ( $10^{-4}$  à  $10^{-7}$  s<sup>-1</sup>).

La vitesse de fluage est proportionnelle à la différence de potentiel chimique entre le site de dissolution et le site de précipitation du minéral. La relation entre cette différence de potentiel chimique et la contrainte appliquée est assez sophistiquée. Cette relation est discutée dans la partie 9 ci-après.

## 7. Effet de la nature du fluide

### 7.1 Solubilité du minéral dans le fluide

La nature du fluide est très importante pour la déformation des roches par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. Tout d'abord, la vitesse de déformation dépend de la capacité du fluide à dissoudre le minéral, c'est à dire de la solubilité du minéral dans le fluide. Par exemple, Pharr & Ashby (1983) ont étudié la déformation de chlorure de potassium et de poudre de sucre précompressés dans des solutions de méthanol et d'eau. Ils ont montré que la vitesse de déformation dépend linéairement de la solubilité du solide.

### 7.2 pH du fluide

Si on considère des minéraux courant de la croûte terrestre (type calcite ou quartz) il est exclu de reproduire, directement au laboratoire dans les conditions naturelles, des mécanismes de dissolution cristallisation parce qu'ils sont beaucoup trop lents (même s'ils sont très efficaces aux échelles géologiques). Gratier & Guiguet (1986) ont utilisé une solution de NaOH pour augmenter la vitesse de déformation du quartz en se basant sur l'idée que l'augmentation du pH augmente la solubilité et la cinétique de dissolution et cristallisation du quartz (c'est d'ailleurs aussi le principe utilisé pour la production des cristaux synthétiques de quartz).



La vitesse de déformation de calcite par dissolution cristallisation peut être aussi augmentée par le changement de la chimie du fluide. Comme la calcite est une base faible, sa solubilité est élevée dans des solutions acides. En particulier, dans des solutions d'acides faibles, un équilibre chimique dynamique a lieu et la calcite peut non seulement se dissoudre, mais aussi *précipiter*. Par contre, ce processus de précipitation ne fonctionne pas en présence d'un acide fort pour lequel la réaction de dissolution est totale. Un exemple naturel bien connu de cet équilibre dynamique est la dissolution de la calcite dans une eau saturée par du dioxyde du carbone:



La vitesse de déformation du minéral par dissolution cristallisation est proportionnelle à sa solubilité. Par conséquent, la vitesse de déformation de la calcite sera augmentée dans des solutions d'acides faibles saturées en calcite.

### 7.3 Phénomènes d'adsorption sur la surface du minéral

La composition chimique du fluide peut influencer la vitesse de déformation du minéral par dissolution cristallisation par des phénomènes comme l'adsorption des composants du fluide sur la surface du minéral ou la formation de complexes chimiques (Morse 1983). Le premier processus diminue la vitesse des réactions à l'interface. La surface des cristaux est hétérogène, avec des sites d'énergie élevée où l'adsorption a lieu. Mais les mêmes sites à énergie élevée sont favorisés pour les processus de dissolution et de cristallisation. Si ces sites sont déjà occupés par des ions adsorbés, la vitesse de dissolution et cristallisation est ralentie. Le second processus modifie les coefficients d'activité des ions dans la solution et donc l'état de saturation de la solution. Il diminue aussi les diffusivités des ions et la vitesse des réactions à l'interface.

Pour ce qui concerne la calcite, on connaît des ions inhibiteurs des processus de dissolution et cristallisation de ce minéral. Weyl (1965) a réalisé des expériences en présence de magnésium qui ont montré clairement cet effet. Il a trouvé que le magnésium inhibe la dissolution et également la cristallisation de la calcite. Stoberg (1978) a trouvé que cette inhibition peut être décrite dans les termes de l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Parmi d'autres inhibiteurs de la dissolution et de la cristallisation de la calcite on peut aussi noter les sulfates (Sjorberg 1978), les phosphates (Morse 1974), les métaux lourds comme  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (Tarjesen et al. 1961) et les différentes substances organiques (Mitterer 1971).

Peu d'expériences ont été réalisées pour étudier directement l'influence d'adsorption sur la vitesse de déformation des minéraux par la dissolution cristallisation sous contrainte. Skvortsova et al. (1994) ont étudié l'effet de l'adsorption d'une petite quantité du diméthylaniline (DMA) sur la vitesse de déformation de la halite par dissolution cristallisation. Ils ont trouvé que DMA forme des complexes avec le sel et s'adsorbe sur la surface du cristal du sel. Ces processus ont provoqué un changement du mécanisme de déformation initialement contrôlé par la diffusion et qui a évolué vers un contrôle par la cinétique de réaction. Cette transition est accompagnée d'une diminution importante de la vitesse de déformation.

Zang et al. (2002) ont montré que la déformation de poudre de calcite par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte se ralentit considérablement quand une petite quantité d'ions magnésium est ajoutée dans le fluide des pores. La raison de cet effet est l'adsorption du magnésium sur la surface de la calcite, ce qui inhibe la précipitation.

## 8. Effet de la distance de diffusion

Si on considère la relation entre la vitesse de dissolution d'un interface ( $\Delta l/\Delta t$ ) et la distance moyenne du transfert de matière le long de l'interface ( $d$ ), cette relation est directement dépendante du processus limitant (diffusion ou cinétique) (Raj 1982; Gratier 1993):

- Si le transfert par diffusion le long du contact entre deux grains limite le processus de la déformation, la vitesse de déformation est inversement proportionnelle au carré de la distance de transfert.
- Si les réactions aux interfaces limitent le processus (vitesses de dissolution ou de cristallisation), il n'y a aucun effet de la distance de transfert.

Si on considère le comportement global d'un agrégat, la relation entre la vitesse de déformation ( $(\Delta d/d)/\Delta t$ ) et la distance moyenne du transfert de matière le long de l'interface ( $d$ ), dans le régime diffusif la vitesse de déformation est proportionnelle à  $1/d^3$ , où  $d$  est le diamètre de grains (Raj & Ashby 1971; Elliott 1973; Rutter 1976), par contre dans le régime cinétique cette vitesse est proportionnelle à  $1/d$  (Raj 1982).



## 9. Les lois de déformation des minéraux par dissolution cristallisation sous contrainte

La vitesse de déplacement du piston  $\dot{\gamma} = \Delta l / \Delta t$  (où  $l$  est l'enfoncement du poinçon dans le cristal et  $t$  le temps) qui s'enfonce dans un cristal par le mécanisme de dissolution cristallisation est déduite des lois théoriques (Ray 1982; Rutter 1983) pour les deux types de processus limitant qui ont lieu pendant la déformation des minéraux par la dissolution cristallisation. Pour le cas du contrôle par la diffusion, la relation est:

$$\dot{\gamma} \propto \frac{Dcw}{d^2} \quad (3)$$

où  $c$  est la solubilité du minéral *sous contrainte*,  $w$  est l'épaisseur du film fluide,  $D$  est la diffusivité de l'ion le plus lent, et  $d$  est le diamètre du poinçon. La concentration  $c$  est donnée par :

$$c = c_0 e^{\frac{\Delta\mu}{RT}} \quad (4)$$

où  $c_0$  est la solubilité du minéral en absence de contrainte appliquée,  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  est la température, et  $\Delta\mu$  est la différence de potentiel chimique entre les zones de dissolution et de précipitation (cette différence est proportionnelle à la contrainte normale appliquée).

Si la contrainte est relativement faible (si  $\sigma_n < 30$  MPa, Weyl 1959; Rutter 1976), une approximation de relation linéaire peut-être faite pour obtenir une relation dérivée par Gratier (1993):

$$\dot{\gamma} \propto \frac{Dc_0 w \Delta\mu}{RTd^2} \quad (5)$$

En revanche, lorsque la contrainte différentielle est supérieure à 30 MPa, la relation entre la vitesse de fluage et le différentiel de contrainte (1) ne devrait plus être linéaire, mais s'apparenter à une loi puissance (Rutter 1976). C'est bien ce qui est trouvé expérimentalement par exemple pour le quartz (Gratier, communication orale).

En cas de contrôle par la cinétique de réaction, la relation est:

$$\dot{\gamma} \propto k \frac{c - c_0}{c_0} \quad (6)$$

ou plus simplement:

$$\dot{\gamma} \propto kc \quad (7)$$

Ici  $\frac{c - c_0}{c_0}$  est l'état de saturation de la solution et  $k$  est la constante de vitesse de la réaction interfaciale (dissolution ou cristallisation).  $k$  peut varier fortement avec la température.

A partir de la relation (4) pour  $\sigma_n < 30$  MPa, on obtient la relation dérivée par Gratier (1993) pour le poinçonnement d'un minéral par dissolution cristallisation sous contrainte contrôlée par la cinétique:

$$\dot{\gamma} \propto \frac{kc_0 \Delta\mu}{RT} \quad (8)$$

La relation (6) est basée sur l'approximation que la vitesse de la réaction interfaciale est proportionnelle à l'état de saturation de la solution. Ceci est vrai quand la réaction chimique de dissolution-précipitation est du premier ordre. Dans le cas plus général, cette vitesse est (lorsque la vitesse de la déformation du minéral par dissolution cristallisation est contrôlée par la cinétique) une fonction puissance de l'état de saturation (Morse & Arvidson 2002):

$$\dot{\gamma} \propto k \left( \frac{c - c_0}{c_0} \right)^n \quad (9)$$

Lorsque la contrainte appliquée est relativement faible, on peut dériver de (9) une relation semblable à celle de De Meer & Spiers (1999):

$$\dot{\gamma} \propto kc_0 \left( \frac{\Delta\mu}{RT} \right)^n \quad (10)$$

Ici  $n$  est l'ordre empirique de la réaction qui varie selon les minéraux. Ce paramètre varie aussi avec la composition de la solution. Enfin, il est souvent différent pour les processus de dissolution et de cristallisation (Morse & Arvidson 2002). Pour la calcite dans de l'eau pure  $n$  a été mesuré égal à 1 pour la dissolution (Plummer et al. 1978) et 2 pour la précipitation (Reddy & Wang 1980).

Dans le cas d'un agrégat la seule différence avec le poinçonnement est la géométrie du contact. A cause de cette différence, les formules (5) et (8) changent un peu. La vitesse de déformation  $\dot{\epsilon} = (\Delta d / d) / \Delta t$  (où  $d$  est le diamètre de grains et  $t$  est le temps) est inversement



proportionnelle à  $d^3$  dans le cas du contrôle par la diffusion dans les contacts (Raj & Ashby 1971; Elliott 1973; Rutter 1976):

$$\dot{\epsilon} \propto \frac{Dc_0 w \Delta\mu}{RTd^3} \quad (5')$$

et à  $d$  pour le cas du contrôle par la cinétique (Raj 1982):

$$\dot{\epsilon} \propto \frac{kc_0 \Delta\mu}{RTd} \quad (8')$$

Ici  $d$  est le diamètre de grain.

En général tout cela signifie que la relation entre la vitesse du poinçonnement du minéral et la différence de potentiel chimique (le différentiel de contrainte) entre les zones de dissolution et de cristallisation (i.e. la valeur de la contrainte appliquée  $\sigma_n$ ) est complexe et dépend de beaucoup de facteurs. On doit donc être attentif si on souhaite utiliser ce paramètre pour déterminer le type de processus limitant: contrôle cinétique ou diffusif. Par contre, les équations (5) et (8) montrent qu'en cas de contrôle par la diffusion la vitesse de déplacement du poinçon est inversement proportionnelle au diamètre du poinçon au carré, et en cas de contrôle cinétique le diamètre du poinçon n'a aucune influence sur cette vitesse. La relation entre diamètre du poinçon et vitesse de poinçonnement semble donc être utile pour déterminer le type de processus qui limite la vitesse de déformation du minéral.

En revanche, les lois générales de déformation présentées dans cette partie ne décrivent pas complètement toute la diversité des processus qui ont lieu au cours de la déformation des roches par dissolution cristallisation sous contrainte. Dans les sections suivantes (10-12) nous discutons des effets supplémentaires qui ont des influences significatives sur la vitesse de cette déformation.

## 10. Effet des fissures

La partition entre le fluage par dissolution - cristallisation et les processus de rupture est complexe parce que ces deux mécanismes interagissent au cours du temps (Gratier et al. 1999). La Figure 5 (Gratier 1993) montre l'accélération brutale de la vitesse de poinçonnement d'un cristal de halite par dissolution cristallisation juste après le développement d'une micro-fracture sous le poinçon. Dans un système limité ici par la diffusion, l'effet de cette micro-

fracture a été de réduire la distance de transfert le long de l'interface sous le poinçon, et donc globalement d'accélérer le processus de dissolution. Un modèle théorique de déformation alternant micro-ruptures et fluage par dissolution cristallisation, dérivé de ces observations, décrit bien un état critique, à vitesse de déplacement imposée, associant fluage et micro-ruptures (Gratier et al. 1999). On peut rapprocher ce comportement de celui que l'on observe dans les zones de glissement asismique des failles actives où une micro-sismicité se maintient et ne contribue que pour une faible part au déplacement global. Malgré la complexité de ces interactions, on peut néanmoins dériver une loi de fluage asismique par dissolution cristallisation si on dispose de la cinétique des processus et si on arrive à estimer les distances moyenne des transferts par diffusion. Cela passe par un examen des roches en lames minces pour identifier les chemins de transfert (Renard et al. 2000).

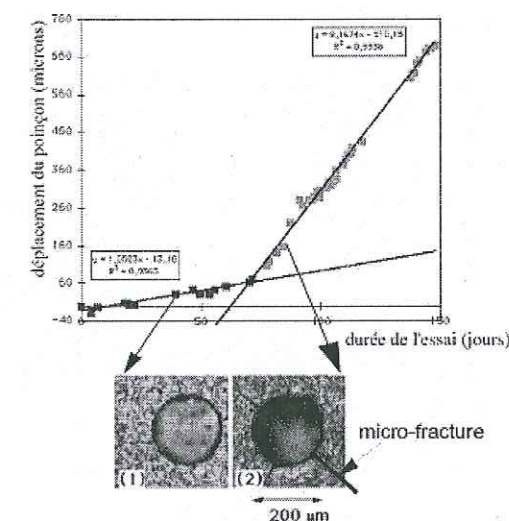


Figure 5. Evolution de la vitesse de poinçonnement par dissolution cristallisation sous contrainte suite au développement d'une microfissure sous le poinçon. D'après Gratier (1993).

## 11. L'interface intergranulaire et son évolution au cours du temps

La compréhension de la structure des interfaces intergranulaires est de grande importance pour quantifier le processus de dissolution cristallisation sous contrainte et pour prédire la vitesse de déformation des minéraux par ce mécanisme. Les prédictions de cette vitesse peuvent varier de quelques ordres de magnitude pour différents modèles d'interfaces (den Brok 1998). Ces dernières années, de nouvelles idées sur la structure des interfaces intergranulaire et son évolution au cours du processus de déformation ont été développées par diverses approches.



Den Brok (1998) a repris, en le discutant, le modèle d'interface intergranulaire de Gratz (1991). Ce modèle est semblable au modèle «island-chanel», mais avec des îles et des canaux qui sont des structures statiques, l'origine des canaux étant liée au développement de microfissures de la surface initiale du minéral. Den Brok souligne qu'une augmentation soudaine de la contrainte appliquée peut provoquer une formation de nouvelles fissures et par cela une augmentation de quelques ordres de magnitude de la vitesse de déformation du minéral.

Schutjens & Spiers (1999) ont réalisé des expériences de dissolution cristallisation de monocristaux de halite. L'état de l'interface du contact entre deux monocristaux ou, dans d'autres expériences, entre un monocristal et verre, a été contrôlé par un microscope optique. Ils ont trouvé que le fait d'augmenter la charge sur le contact conduit à la formation immédiate d'une interface rugueuse composée d'îles et de canaux, à l'échelle de quelques microns. Cette interface évolue au cours de l'expérience vers une face de contact optiquement plate.

Récemment Dysthe et al. (2002b; 2003) ont conduit le même type d'expérience de dissolution cristallisation de la halite en utilisant un dilatomètre de très grande précision spécialement construit pour mesurer un faible déplacement (la sensibilité est vers  $10^{-9}$  m). La structure de la surface du monocristal poinçonné a été mesurée ex-situ par interférométrie en lumière blanche (ILB). Ils ont trouvé que la vitesse de déformation *ralentit au cours du temps* par une loi puissance en temps avec un exposant de  $1/3$ , la surface du poinçon et tous les autres paramètres expérimentaux restant constants. De plus, une augmentation de la contrainte normale (ou une variation cyclique de cette contrainte) *réactive le fluage* (Figure 6a). Des observations à l'ILB confirment le type d'évolution d'interface décrit par Schutjens & Spiers (Figure 6b).

Pour expliquer ces effets, il a été proposé (Dysthe et al. 2002b) que la diminution de la vitesse de poinçonnement du monocristal par dissolution cristallisation est liée à l'expulsion du fluide vers l'extérieur du site de contact à cause de la diminution de la rugosité de l'interface. On remarque que ce processus est analogue au fluage Andrade (Andrade 1910), qui est décrit aussi par une loi puissance en temps avec un exposant de  $1/3$ . On est cependant, pour le moment, assez loin d'une compréhension complète de ce processus.

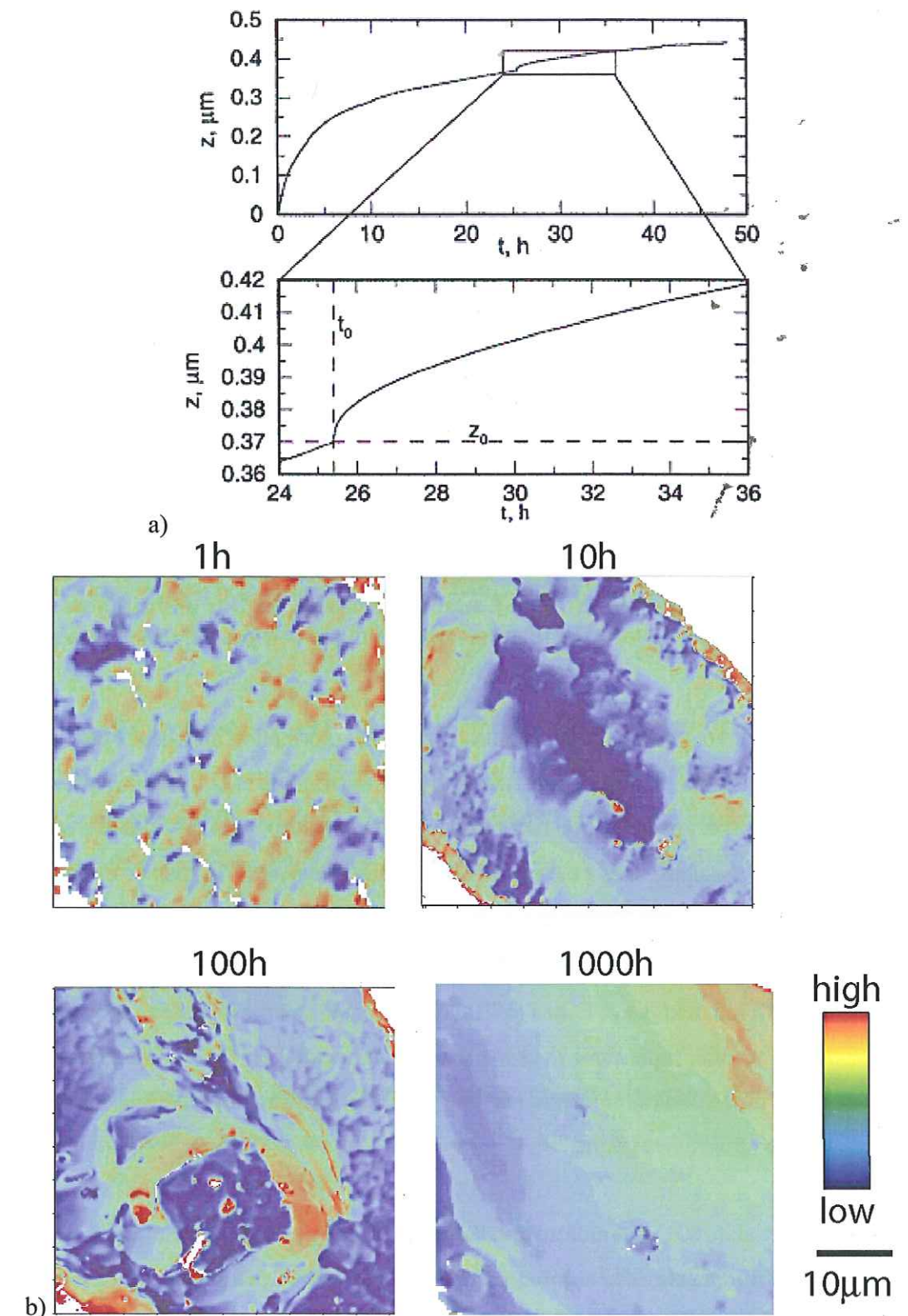


Figure 6. a) Augmentation de la vitesse de poinçonnement d'un monocristal de halite par imposition d'une nouvelle valeur de contrainte. b) Diminution de la rugosité de l'interface sous le poinçon au cours de l'expérience. Chaque augmentation de la contrainte appliquée provoque la formation d'une nouvelle structure rugueuse de l'interface. D'après Dysthe et al. (2002b).



## 12. Effets de la composition minéralogique, cicatrisation des joints de grains, effets des argiles

Les roches naturelles sont souvent polyminérales. On commence à connaître la déformation des agrégats monominéraux par dissolution cristallisation (sel, gypse, quartz). En revanche on connaît très mal la déformation de roches polyminérales. Les argilites de l'Est, par exemple, contiennent des argiles, du quartz et des carbonates. Le comportement mécano-chimique de telles roches avec une chimie complexe n'est pas bien connu.

Sur ce point, un modèle théorique de déformation des roches polyminérales par dissolution cristallisation (Wheeler 1992) discute des interactions physico-chimiques entre les minéraux pendant la déformation. Si des minéraux différents partagent un même ion (e.g. la plupart des minéraux contient de la silice), la cristallisation ou la dissolution d'une phase sera affectée par les autres phases à cause des interactions entre les ions communs. En plus, si certains composants affectent la diffusion d'autres composants, les flux diffusifs vont s'influencer les uns les autres.

Un autre facteur est sans doute important pour la déformation des roches par dissolution cristallisation. Si deux grains ont la même minéralogie et la même orientation cristallographique, il est possible que leur région de contact cicatrise et que la dissolution future ne soit plus possible. Ceci a été observé expérimentalement (Hickman & Evans 1991). En revanche, pour le contact d'une arête d'un monocristal de halite prismatique clivé (face 110) en contact avec un autre cristal de halite, Schutjens & Spiers (1998) n'ont observé aucune cicatrisation. Hickman & Evans (1991) ont proposé, à partir d'études expérimentales et de considérations théoriques, que le processus de cicatrisation est favorisé par plusieurs paramètres: une faible contrainte appliquée, une faible densité des défauts sur la surface, et un grand rayon de courbure des grains.

Renard et al. (2001) ont montré que l'addition d'une petite quantité d'argile (moins de 5% en poids) dans un agrégat de halite augmente la vitesse de sa déformation jusqu'à 50%. Cette augmentation a été expliquée par l'accélération de la diffusion et par l'inhibition de la cicatrisation des contacts entre les grains. Cette augmentation de la vitesse de dissolution cristallisation a été décrite aussi pour le système quartz-mica (Rutter & Wanten 2000). Mais

jusqu'à présent aucune recherche systématique avec une variation continue des proportions de minéraux n'a été réalisée.

Pour éclairer cette question, nous avons effectué des expériences avec un agrégat polyminéral plus simple – un mélange de grains de calcite et de halite afin de tester l'effet de la composition minéralogique sur la déformation de l'agrégat.

## 13. Déformation de la calcite par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte

La calcite a été peu étudiée du point de vue de sa déformation expérimentale par dissolution - cristallisation sous contrainte. La difficulté des études expérimentales provient de la vitesse très faible de la déformation. Ainsi, la plupart des expériences ont été réalisées en utilisant des minéraux très solubles, comme la halite. Il y a peu de données expérimentales sur la déformation des minéraux peu solubles, et en particulier la calcite et les roches calcaires.

Pour la calcite, nous avons recherché les meilleures conditions de solubilité à des températures raisonnables pour une application aux processus superficiels. Ainsi l'effet d'une solution à grande solubilité comme  $\text{NH}_4\text{Cl}$  à 5% accroît la solubilité jusqu'à 0.5 gr/l (Lefaucheur 1974), la vitesse de poinçonnement devient accessible à l'expérimentation de laboratoire tout en restant très lente (durée requise des essais de plusieurs mois). Quatre possibilités sont offertes pour mesurer une déformation sur de la calcite :

- On peut allonger la durée des essais, en gardant le principe de poinçonnement. Ce type d'essai possède l'avantage de conserver une géométrie constante de la surface de diffusion sous contrainte ce qui facilite l'intégration des résultats dans des lois de fluage (Gratier 1993).
- En appliquant une contrainte élevée, on peut induire la formation de microfissures aux contacts et cela va augmenter la diffusion du minéral dissous par ces courts-circuits de diffusion que sont les micro-fissures (leur épaisseur qui contrôlent la quantité transférée par diffusion est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle du fluide piégé sous contrainte).



- On peut aussi chercher à réduire encore la distance de transfert en intégrant la déformation de plusieurs grains dans des essais de compaction de poudres très fines. L'inconvénient de cette méthode est que la forme des grains change en cours de déformation mais, même si l'interprétation en est plus complexe en termes de lois de fluage, cela peut représenter un comportement naturel associant fluage et compaction. Un autre avantage est de permettre d'étudier l'effet de l'interaction entre plusieurs minéraux sur la vitesse de compaction, effet qui a été démontré comme non négligeable sur des poudres de halite et argile (Renard et al. 2001).
- Enfin, on peut mesurer en continu des déplacements les plus faibles possibles avec des palpeurs de haute précision ayant une résolution de l'ordre de  $10^{-9}$  m (Dysthe et al. 2003).

Nous avons testé chacune de ces approches.

#### 14. Etudes expérimentales de la dissolution cristallisation sous contrainte

Le fluage des roches par dissolution-recristallisation sous contrainte est un mécanisme de déformation souvent observé par les géologues, mais il est à peu près inconnu des mécaniciens des roches au laboratoire. L'explication de ce paradoxe est simple: la vitesse des déformations par transfert de matière sous contrainte qui caractérise la dissolution-recristallisation est suffisamment rapide pour permettre de grandes déformations géologiques mais, si on s'en tient aux conditions naturelles, cette vitesse est trop lente à l'échelle de temps des expériences courantes de laboratoire. Ceci explique la grande abondance des observations des marqueurs naturels de cette déformation (malheureusement trop souvent qualitatives), les nombreuses approches théoriques, mais l'extrême rareté des approches expérimentales qui, seules, permettraient de bien contraindre les modèles.

A quelques exceptions près (halite, sylvite) une déformation expérimentale ne peut être obtenue sur les minéraux les plus solubles de la croûte (calcite, quartz, feldspath, gypse) qu'en travaillant dans des conditions extrêmes : conditions de déformation à la limite des conditions de développement d'autres mécanismes de déformation (cataclase, plasticité),

activation artificielle sur certains paramètres, et de toute façon (y compris pour halite et sylvite) durée d'essais de l'ordre de quelques semaines à quelques mois.

Dans la mesure où la cinétique des processus de dissolution cristallisation est conditionnée par différents processus: vitesse des réactions de dissolution ou cristallisation aux interfaces, vitesse de transfert par diffusion, nous cherchons, d'une manière générale, à valider des lois théoriques en étudiant l'effet des divers paramètres qui interviennent dans ces relations. Malgré une très faible vitesse de déformation potentielle, le mécanisme de dissolution cristallisation peut être reproduit au laboratoire dans certaines conditions favorables (Rutter 1976; Gratier & Guiguet 1986; Tada & Siever 1986; Spiers et al. 1990). Ceci à condition d'activer correctement les processus pour éviter la prééminence d'autres mécanismes en compétition, comme la cataclase à basse température. En effet, si on augmente trop les contraintes différentielles on risque de provoquer des déformations cataclastiques (à basse température) et plastiques (à haute température).

On étudie ce mécanisme de déformation avec deux types d'expériences:

- Le poinçonnement de monocristaux (Figure 7, 8) où l'on isole le mécanisme à l'échelle des interfaces. Dans ce type d'expérience la surface du monocristal est déformée par un poinçon ou par un autre monocristal (Tada & Siever 1986; Gratier 1993; Dysthe et al. 2003). Les essais de ce type ont l'avantage de conserver une surface de dissolution constante et la même contrainte appliquée au cours de l'essai. On obtient ainsi des relations expérimentales entre contraintes et vitesses de poinçonnement qui sont transposables aux relations de fluage et de compaction. Ce type d'expérience est très utile pour valider les modèles théoriques (Dysthe et al. 2003). Le désavantage principal de cette méthode est la vitesse extrêmement lente de déformation. Pour des minéraux peu solubles (calcite, quartz) il faut soit poursuivre des essais pendant plusieurs mois soit utiliser un système d'enregistrement du déplacement extrêmement sensible.



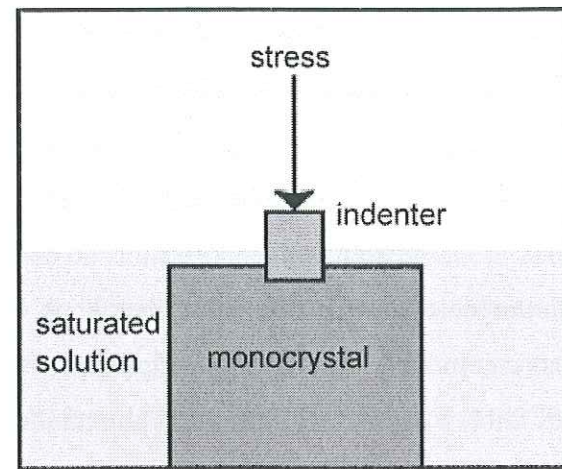


Figure 7. Le principe des essais du poinçonnement de monocristaux. Le poinçon s'enfonce dans le monocristal placé dans une solution saturée. La contrainte est appliquée sur le poinçon à l'aide un poids mort. La surface de dissolution sous contrainte reste constante au cours de l'expérience. On mesure le déplacement de piston au cours de l'expérience ou bien la profondeur de trou obtenu en fin d'expérience.

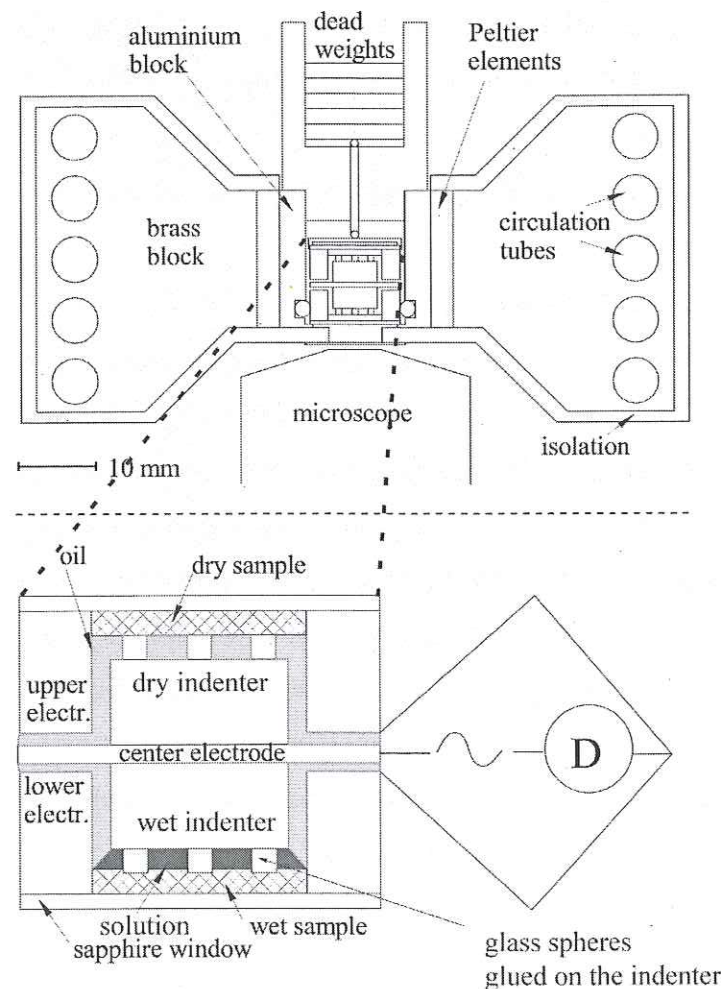


Figure 8. Un exemple d'essai de poinçonnement de monocristaux avec une mesure en continu du déplacement du piston. Cet appareil comprend deux capacités, deux poinçons et deux monocristaux, un sec et l'autre mouillé, structurellement identiques. Ce système symétrique est utilisé pour éliminer tous les effets sauf ceux produits par la différence de fluides (présence/absence d'eau). Cette technique permet de mesurer des déplacements avec une précision à long terme de 2 nm. D'après Dysthe et al. 2003.

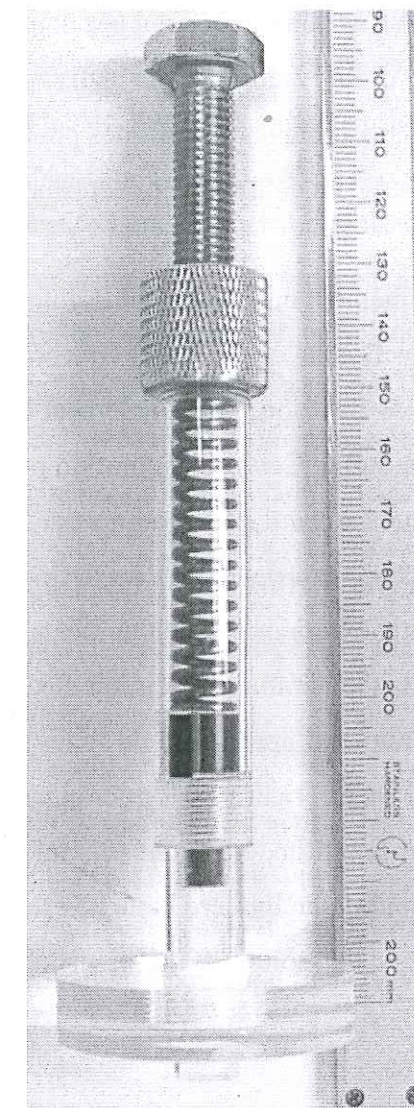


Figure 9. Exemple d'un appareil de compaction de poudres. L'échantillon se trouve dans une cellule transparente en Plexiglas. La contrainte est appliquée par une vis et transmise par un ressort. L'appareil est placé dans une boîte thermostatée. On suit le déplacement du piston par visée avec un microscope optique.

- La compaction de poudres (Figure 9) permet de mesurer le comportement global d'un agrégat (De Meer & Spiers 1997; Zahid et al. 2001; Zang et al. 2002). Dans ce cas on multiplie la quantité des contacts intergranulaires et par là on augmente la vitesse totale de la déformation. Dans ce type d'expériences on étudie les phénomènes complexes et collectifs qui sont en jeu pendant la déformation des agrégats. Le grand avantage de ce type d'essais est la possibilité d'obtenir une déformation assez importante par rapport aux essais de poinçonnement. Malheureusement, la compréhension des résultats obtenus est parfois difficile car d'autres processus de déformation (glissement des grains, croissance de fissures subcritiques) peuvent avoir lieu en parallèle avec la dissolution cristallisation sous contrainte (Zang et al. 2002).



Nous avons donc effectué systématiquement ces deux types d'essais pour tester les paramètres cruciaux et valider les lois théoriques de la dissolution cristallisation sous contrainte en développant des appareillages spécifiques pour la calcite et en améliorant notamment nos techniques de suivi en continu de la déformation.

Pour l'étude du poinçonnement nous avons utilisé un dilatomètre différentiel (Chapitre 4) qui a été décrit en détail dans Dysthe et al. (2003). Une configuration symétrique (Figure 8) a été choisie avec deux capacités électriques nominalelement équivalentes, deux pistons et deux échantillons, un sec et l'autre mouillé. Cette configuration permet d'enlever tous les effets communs et de n'enregistrer que ceux qui sont produits par la différence entre les deux parties (présence/absence d'eau). La partie extérieure de l'appareil comprend un bâti de laiton isolé avec un tube spiralé au périmètre extérieur. L'eau thermostatée circule dans ce tube qui est le premier niveau de contrôle de la température. Le circuit électrique est un amplificateur spécialement construit au laboratoire d'après celui de Jones (1988). La stabilité de la mesure de déplacement de cet appareil est inférieure à 0.2 micron sur plusieurs jours. Pour valider ces mesures il est prévu de mesurer la profondeur finale (cumulée) des trous après les essais. Pour cela, une technique d'interférométrie en lumière blanche est utilisée qui permet également de mesurer la rugosité des surfaces de dissolution. Ces essais permettent de suivre en détail l'évolution du fluage.

D'autres essais de poinçonnement ont aussi été menés en parallèle dans des étuves mais sans le suivi en continu (on mesure simplement la profondeur du trou en fin d'essai). Des monocristaux de calcite ont été poinçonnés dans des cellules uniaxiales (Chapitre 4). Chaque cellule comprend un tube en Plexiglas de plusieurs centimètres de diamètre et une base en Plexiglas. Les cellules sont assemblées par lot de vingt et placées dans une étuve. Les poinçons sont des cylindres d'acier inoxydable de diamètre fixé (200 ou 300 microns) ou des lames en céramiques. Les poinçons sont fixés sur les bases des cylindres en plastique. Ce type d'essai permet de tester, en première approximation, un grand nombre de paramètres.

Pour l'étude de la compaction de poudres, nous avons utilisé une enceinte thermostatée de Plexiglas, comportant six cellules de compaction uniaxiale qui ont été construites pour cela (Chapitre 2). Le déplacement du piston est suivi en continu par une série de six microscopes.

Dans le cadre d'une autre série d'expériences nous avons construit trois petites cellules indépendantes, placées en étuve régulée, avec mesure du déplacement en continu par un système de capteurs individuels: palpeurs inductifs avec une résolution de 0,1 micron (Chapitre 3). Chaque cellule consiste en plusieurs éléments usinés en acier inoxydable: un cylindre de quelques centimètres de hauteur avec un trou de 6 millimètres de diamètre, une base, une vis qui joint le cylindre et la base, un piston, une plaque sur laquelle on pose le poids mort. Les trois cellules sont vissées sur une grande plaque métallique pour éviter la vibration éventuelle au cours de l'expérience. Au début de l'expérience on met un poids mort sur le piston, ce qui applique une contrainte constante pendant l'essai.

### **15. Déformation des argilites de l'Est par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. Application au problème du stockage des déchets nucléaires**

Lors du stockage souterrain de déchets radioactifs, il est demandé d'assurer une sécurité du site sur des temps de plusieurs milliers d'années. A ces échelles de temps, un problème qui peut se poser est la déformation et le fluage des roches par le mécanisme de dissolution-cristallisation sous contrainte, ce qui modifie la géométrie et les propriétés mécaniques de l'encaissant.

Les roches de stockage du site de l'Est comprennent une part non négligeable (jusqu'à 50%) de minéraux solubles sous contrainte (quartz, feldspath, calcite). L'observation de ces "argilites silto-carbonatées" en lames minces (Coquinot 2000) révèle des processus de dissolution cristallisation sous contrainte, pour les trois minéraux, développés lors de la diagenèse de ces roches (Figure 10). Dans l'objectif d'un stockage de déchets radioactifs, il ne peut pas être exclu que la perturbation du champ de contrainte associée aux travaux et des circulations de fluides, se traduise sur le long terme par une reprise de la déformation de ces roches sous l'effet de processus de dissolution cristallisation sous contrainte.

Dans cette thèse nous proposons une première approche du comportement global de ces argilites silto-carbonatées sous contrainte en utilisant des minéraux modèles. La limite de cette approche est qu'il est difficile de faire la part des mécanismes propres à chacun des minéraux. Il est donc indispensable d'étudier, en parallèle, la déformation des minéraux



susceptibles de présenter de la dissolution cristallisation sous contrainte. La dissolution cristallisation du quartz ne se développe qu'à relativement haute température. Un programme d'étude de la déformation de ce minéral a été engagé indépendamment il y a quelques années au Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique (Gratier et Guiguet 1986). Les feldspaths ne sont pas trop abondants et l'étude de leur déformation n'apparaît pas prioritaire. En revanche, on doit être particulièrement attentif au comportement de la calcite bien soluble dans les conditions superficielles. Il n'existe aucune donnée sur la cinétique de dissolution cristallisation sous contrainte de ce minéral. C'est donc l'objet de l'étude proposée ici.

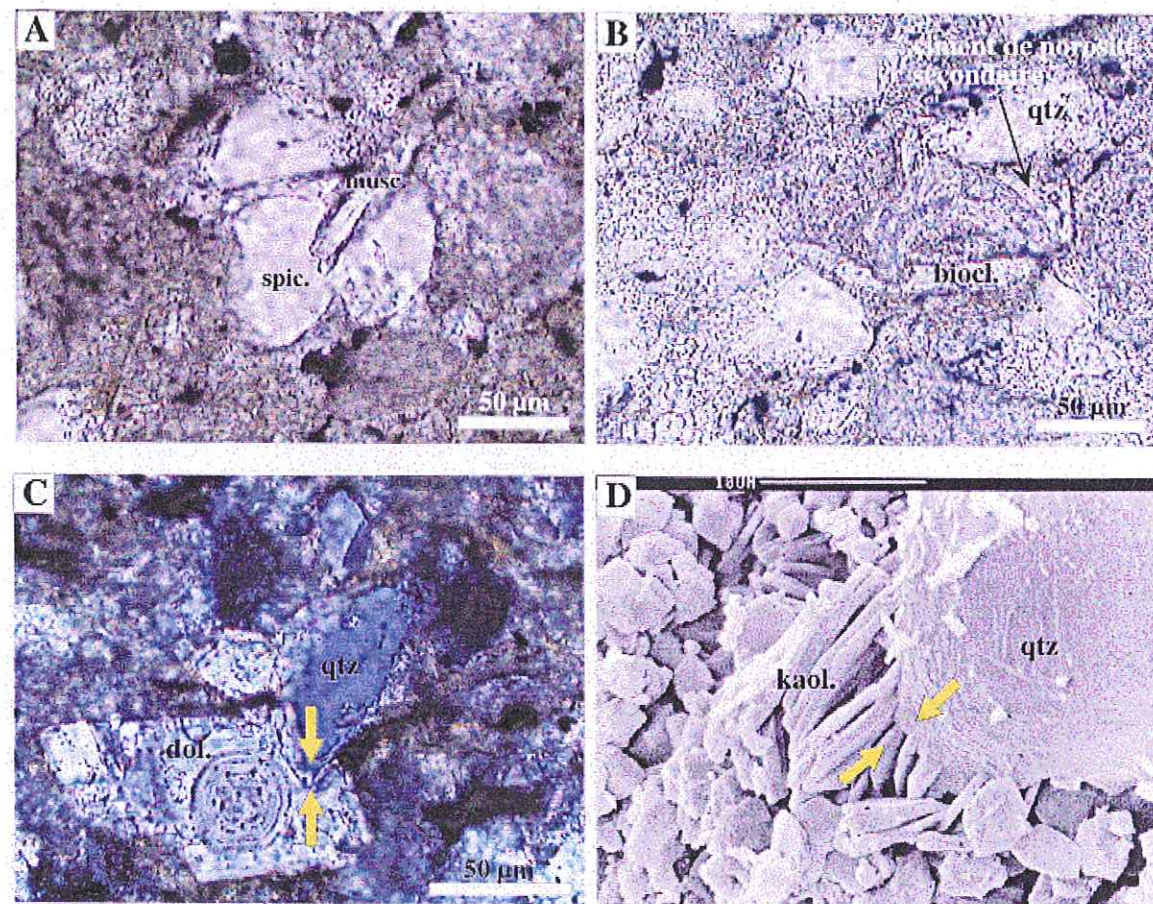


Figure 10. a. Poinçonnement d'un spicule d'éponge recrystallisé par une muscovite. Echantillon 366,62. b. Poinçonnement d'un bioclaste de lamellibranche par un autre bioclaste, déformé sous la pression exercée par le grain de quartz. Echantillon 358,12 du sondage HTM 102, en LPNA. c. Cristal de dolomite automorphe poinçonné par un grain de quartz détritique. Le rhomboèdre de dolomite s'est développé sur un test de foraminifère uniloculé. d. Pression-dissolution au contact entre un grain de quartz détritique et de la kaolinite en plaquettes épaisses. Ici, la kaolinite prend une forme beaucoup plus massive que celle observée dans le reste de l'échantillon. Une recrystallisation de la kaolinite semble se produire sous l'effet de la pression exercée par le quartz. D'après Coquiot, 2000.

## Chapitre II: Compaction expérimentale d'un mélange halite-calcite par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte

Article soumis à *Tectonophysics*: S. Zubtsov, F. Renard, J.-P. Gratier, R. Guiguet, D. K. Dysthe, V. Y. Traskine. *Experimental pressure solution creep of polymineralic aggregates*.

Ce chapitre concerne l'étude expérimentale et la modélisation de la déformation de roches polyminérales par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. Nous avons effectué une série d'expériences de compaction d'agrégats contenant de la calcite et de la halite en proportions variées. Dans ces agrégats, la halite est un minéral «mou» (soluble) qui se déforme facilement et la calcite est un minéral «dur» (peu soluble) qui ne se déforme pas à l'échelle de temps de l'expérience. Nous avons trouvé qu'une augmentation de la proportion de grains «durs» diminue la résistance à la déformation de l'agrégat. La compaction est 24% plus rapide pour un mélange contenant entre 45% et 75% de halite. Cela indique une compétition entre deux mécanismes au niveau des contacts intergranulaires: d'une part la dissolution sous contrainte aux contacts des grains, et d'autre part la cicatrization de ces contacts qui inhibe cette dissolution. Les grains de calcite augmentent la vitesse de dissolution par prévention du deuxième processus. Ces résultats indiquent donc que la déformation de roches monominérales par ce mécanisme peut être plus lente que la déformation de roches polyminérales parce que la cicatrization des contacts peut avoir lieu si des grains voisins ont la même minéralogie. Ce résultat est important pour la compréhension de la rhéologie des roches de la croûte supérieure terrestre. Nos études montrent, par exemple, qu'une gouge polyminérale peut se déformer plus vite qu'une gouge monominérale ayant initialement une même distribution de taille des grains.



## 1. Introduction

During burial, sediments undergo a transformation from a loose aggregate into a solid porous rock with a finite strength. This is perhaps the most striking example of what is called strain hardening, the fact that the strength of a solid increases as this solid is deformed. With time, the sediment tends to compact into a hard rock by two main processes: mechanical effects such as grain sliding and mechano-chemical processes responsible for grain indentation and cementation. All these mechanisms reduce the pore volume.

Pressure solution is a mechanism whereby the concentration of normal stress at grain contacts causes local dissolution of the material, transport of the solutes out of the contact site and precipitation of the material on the less stressed faces of the grains (Weyl 1959; Rutter 1976). The rate of rock deformation by pressure solution is controlled by the slowest of the three above mentioned elementary stages. The prediction of pressure solution deformation rate varies by many orders of magnitude (den Brok 1998) because the fundamental processes are not yet clearly understood.

The driving forces for pressure solution deformation can be expressed in terms of the difference in chemical potential between the dissolution zone and the precipitation zone (Gibbs 1877; Paterson 1973; Robin 1978; Lehner & Bataille 1985):

$$\Delta\mu = \Delta\sigma_n V + \Delta W_E + \Delta W_P + \Delta W_S. \quad (1)$$

Here  $\sigma_n$  is the normal stress,  $V$  the molar volume of mineral,  $W_E$ ,  $W_P$  and  $W_S$  respectively elastic, plastic and surface energy. The contribution of each term of this expression is under discussion and varies strongly from one pressure solution model to the other (Paterson 1973).

Aggregate experiments resolve the complex, collective phenomena involved during deformation. A number of pressure solution experiments on aggregates have been performed for monomineralic systems that have allowed deformation laws to be determined (de Boer et al. 1977; Gratier & Guiguet 1986; Schutjens 1991; Spiers & Brzesowsky 1993; Rutter & Wanten 2000).



Many investigations have been carried out to determine the laws of plastic flow of polymineralic aggregates. Among these studies, both theoretical models (Handy 1990; Tullis et al. 1991; Bercovici et al. 2001; Xin et al. 2002) and experimental works (Dresen et al. 1998; McDonnell et al. 2000) indicate that, in many cases, the relationships between the strength of aggregate and mineral contents are not linear. For example Dresen et al. (1998) show that the flow strength and the plastic strain hardening of marbles increases when quartz is introduced into the initial calcite aggregate.

In addition Skvortsova et al. (1988) have studied the influence of water on the stability of boundaries in the mixtures of halite and silica. They showed that the strength of the aggregate increases non-linearly with the proportion of quartz and interpreted this effect as related to the properties of water films at the various grain boundaries.

Deformation of polymineralic aggregates by pressure solution has not been investigated at any great length. One theoretical model of pressure solution creep of polymineralic rocks (Wheeler 1992) discusses the physico-chemical interactions of minerals in polymineralic aggregates during deformation by pressure solution. First, if different minerals share the same chemical components (e.g., most rock forming minerals contain silica), growth or dissolution of one phase will affect that of the other through the shared components. Second, if the components affect each other's diffusion, then fluxes of one component will be linked to the others.

However, there is another factor that is no doubt important for deformation behavior of polymineralic aggregates during pressure solution. If two grains on both sides of a grain contact have the same mineralogy and similar crystallographic orientations, this contact can heal and further dissolution will not be possible (Hickman & Evans 1991). Alternatively, for the edge contact of cleaved prismatic halite single crystals and the (100) face of halite single crystals, Schutjens & Spiers (1998) did not observe any healing. Hickman & Evans (1991) assumed, based on experimental studies and theoretical considerations, that the healing process is favored by several parameters: low normal stress, low density of surface defects, and high curvature radius of the grains.

Recently Renard et al. (2001) showed that adding a small quantity of clay particles to a halite aggregate enhances the rate of compaction by up to 50%. The increased compaction rate was argued to be due to enhanced diffusion or inhibition of crack healing. This enhancement of pressure solution by other minerals has also been reported for the quartz-mica system (Rutter and Wanten 2000). However, to our knowledge, no systematic studies varying the proportions of minerals have been performed until now.

Natural observations also show that polymineralic rocks can deform faster than monomineralic rocks when pressure solution is the main mechanism of deformation. Two examples of contrasted deformability are presented in Figure 1 when comparing the behavior of polymineralic rocks (phyllosilicates minerals plus quartz or calcite) with the behavior of monomineralic rock (pure quartz or calcite). Both examples are associated with deformation that occurs in the upper crust at low temperature (less than 300 °C) with deformation mostly accommodated by pressure solution cleavage in the French Alps (Gratier & Vialon 1980).

Boudinaged boudins are the first example schematically represented in Figure 1a. The first step shows a classical evolution with boudins (phyllosilicates + quartz) that are wider than the interboudins filling (quartz), step 1b. However a more complex evolution is observed where polymineralic boudins are progressively boudinaged whereas the monomineralic interboudins' filling remains undeformed (step 1c). This indicates that monomineralic pure quartz rock is harder to deform than polymineralic rock (phyllosilicates plus quartz minerals).

Hard object indenting its matrix is another example (Figure 1d). The monomineralic object here is a fragment of fossil composed of pure calcite that appears to be harder to deform than the phyllosilicates plus calcite matrix (step 1d). Under the effect of horizontal maximum stress compression, dissolution occurs in the area of maximum stress induced by the hard object. This leads to a progressive decrease of calcite versus phyllosilicates content in this area (shaded area, step 1e). Increase of phyllosilicates promotes the dissolution as a positive feedback system leading to pressure solution cleavage development (step 1f). Like in the previous example, polymineralic rock deformed more easily than monomineralic rock and the passive concentration of phyllosilicates due to the calcite dissolution is a self-organized system that even leads to tectonic layering. As for experimental results presented below, it may be proposed that if two neighboring grains have a different mineralogy, this prevents healing and the bulk rate of aggregate deformation should be enhanced.



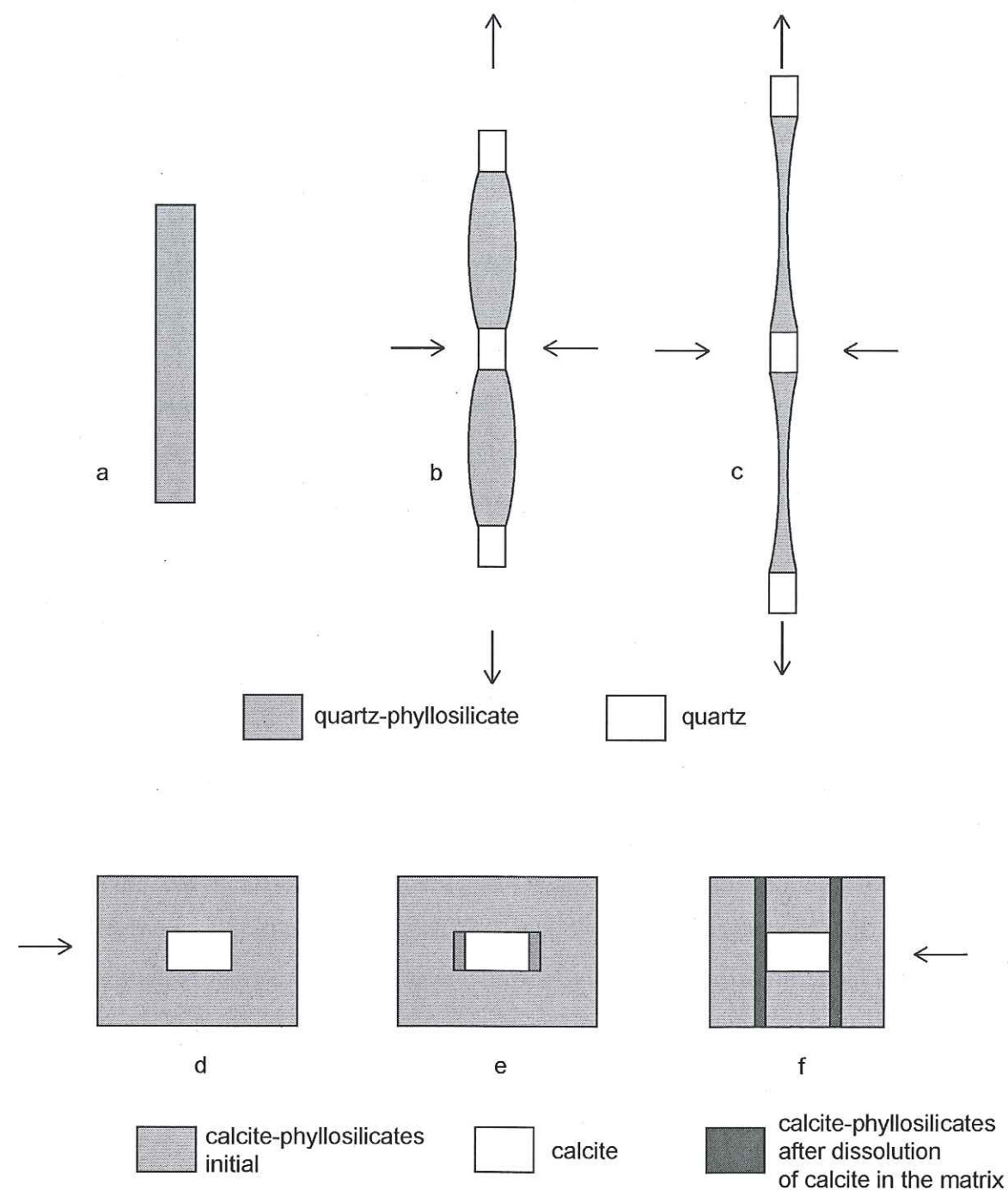


Figure 1. Contrasted deformation of polymineralic rocks versus monomineralic rocks when pressure solution is the main mechanism of deformation: a) initially homogeneous competent layer (quartz + phyllosilicates); b) classical boudinage of this layer with quartz filling deposit in the interboudins c) stretching of the boudins themselves as the pure quartz filling is harder to deform by pressure solution than the initially more competent quartz + phyllosilicates layer. d) initial fragment of fossil (pure calcite) embedded in a calcite + phyllosilicates rock, e) localized dissolution occurs in the matrix not in the fossil, f) as phyllosilicates content increases by the passive decrease of calcite content, dissolution cleavage develops, always in the matrix, as a self-organized system. Arrows indicate the principle stress direction.

## 2. Experimental methods

### 2.1 Oedometric press

Powders of polymineralic composition (calcite and halite) were experimentally deformed using specially designed drained oedometric presses (see Figure 2). Six of these presses are set up on a bench in a thermostated Plexiglas box and can be run simultaneously. The compaction of the samples is measured by observing a scale drawn on the piston with the 10-power objective of a microscope. As the movement of the scale records the displacement due to compaction, the vertical deformation is directly measured. A steel spring loads the piston. The maximum value of the load is about 6.5 kg, which corresponds to a vertical stress of 2.3 MPa. This value was used in all our experiments. During the experiment, the load varies by less than 10% because of spring uncoil.

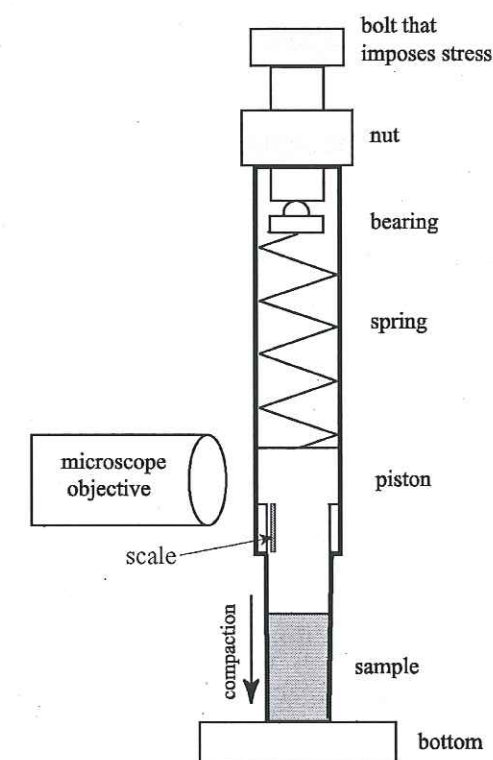


Figure 2. The sample of halite and calcite powder is compacted in a transparent Plexiglas cell (internal diameter 6 mm). The vertical stress is imposed by a screw and transmitted through a spring. The reading was taken through the microscope by following the vertical displacement of the piston on which a micrometer scale was glued. The measurements are performed for 5 days. Six of such cells were built and mounted in front of six microscopes. All the microscopes and cells stand in a thermostatically-controlled Plexiglas box.



## 2.2 Preparation of the mixed aggregates

Each sample is a mixture of halite and calcite grains. Halite crystals (pure NaCl from Rectapur) were ground using a mill and fractioned by various sieves. The same method was applied for calcite. A sample of clean Carrara marble was used as initial material. Fractions 80-100 micrometers of halite and calcite were mixed in required mass ratios. The powders were mixed for five minutes and again for two minutes just before every experiment to obtain the best possible homogeneity.

In order to correctly calculate the number fraction of grains from the weight fractions, 300 grains from a 50%wt fraction mixture were counted using a microscope. Several drops of water were then added. After dissolution of all of the halite, 162 calcite grains remained. Thus this mixed aggregate contains 54% of calcite grains. Knowing that the density of calcite is higher than that of halite, this result seems to be incorrect. However, it can be explained easily if one suppose that the average diameter of halite grains in the fraction 80-100  $\mu\text{m}$  is slightly greater than that of calcite ones in the same fraction. Systematic measurements of the grain size were performed after the experiments and confirm such a difference in the initial halite and calcite grain size distributions. Using the obtained value of calcite grain content, the weight percentages were converted into grain percentages for all mixtures used in our experiments (see Table 1).

## 2.3 Compaction creep experiments

The mixture of powders was soaked with an aqueous solution saturated with respect to halite and calcite. Then it was placed under vacuum for two minutes to remove bubbles of air. The column was prepared as follows: 2 millimeters of wet powder were placed in the bottom of the tube, and then this powder was compacted applying a load of 0,7 MPa. These operations were repeated several times. The initial height of the column,  $x_0$ , was measured. In all the experiments, columns 9-14 mm in height and 6 mm in diameter were used. A drop of liquid paraffin was placed at the top of the column to prevent evaporation of the solution. The cell was assembled and heated to 33°C inside a temperature-controlled box for one day. To start the experiment, the bolt at the top of the cell was screwed in to achieve the desired stress. The moment at which this operation was completed was taken to be the start time. The cells were then placed in a thermostated box. The duration of each experiment was about five days.

Deformation up to 27% was observed. The significant deformation during the initial 3-4 minutes of the experiment, due to grain sliding, was not taken into account.

## 3. Experimental results

Forty-nine experiments have been carried out covering a range of calcite and halite mixtures from 0 to 100wt% in 5-10% intervals (see Table 1). The experiments on mixed aggregates of fractionated powders (80-100 micrometer fraction) of halite and calcite were performed in a saturated solution of halite and calcite at 33°C under an initial pressure of 2.3 MPa. They were run for five days.

### 3.1 Effect of the mineral fraction on the compaction

The result of the experiments is a set of compaction curves. The vertical shortening is expressed as a percentage of the initial height of the column of powder. If  $x_0$  is the initial height of the sample,  $\varepsilon(t) = (x_0 - x(t))/x_0$  corresponds to the vertical deformation at time  $t$ . Six of these curves are presented on Figure 3 where the effect of the proportion of halite grains on the overall compaction is clearly shown, as the overall compaction decreases for proportions of halite grains greater than 60%. Using this set of data, a curve was constructed representing the effect of mineralogical composition on the amount of vertical shortening of the sample during the period from 100 to 7000 minutes of compaction (Figure 4, top). It shows that the maximum compaction occurred for a proportion of halite grains between 45% and 75% (compaction of around 21%) whereas an aggregate of 100% halite grains was 17% compacted. As a consequence, the compaction is 24% higher for a proportion of halite grains between 45% and 75% than for a pure halite aggregate. The value of error bars in all our graphs is

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\varepsilon_i - \varepsilon_{average})^2} \quad (2)$$

where  $N$  is the number of experiments for a fixed halite-calcite proportion,  $\varepsilon_i$  is the deformation value obtained for the experiment  $i$ , and  $\varepsilon_{average}$  corresponds to the average deformation in the  $N$  experiments.



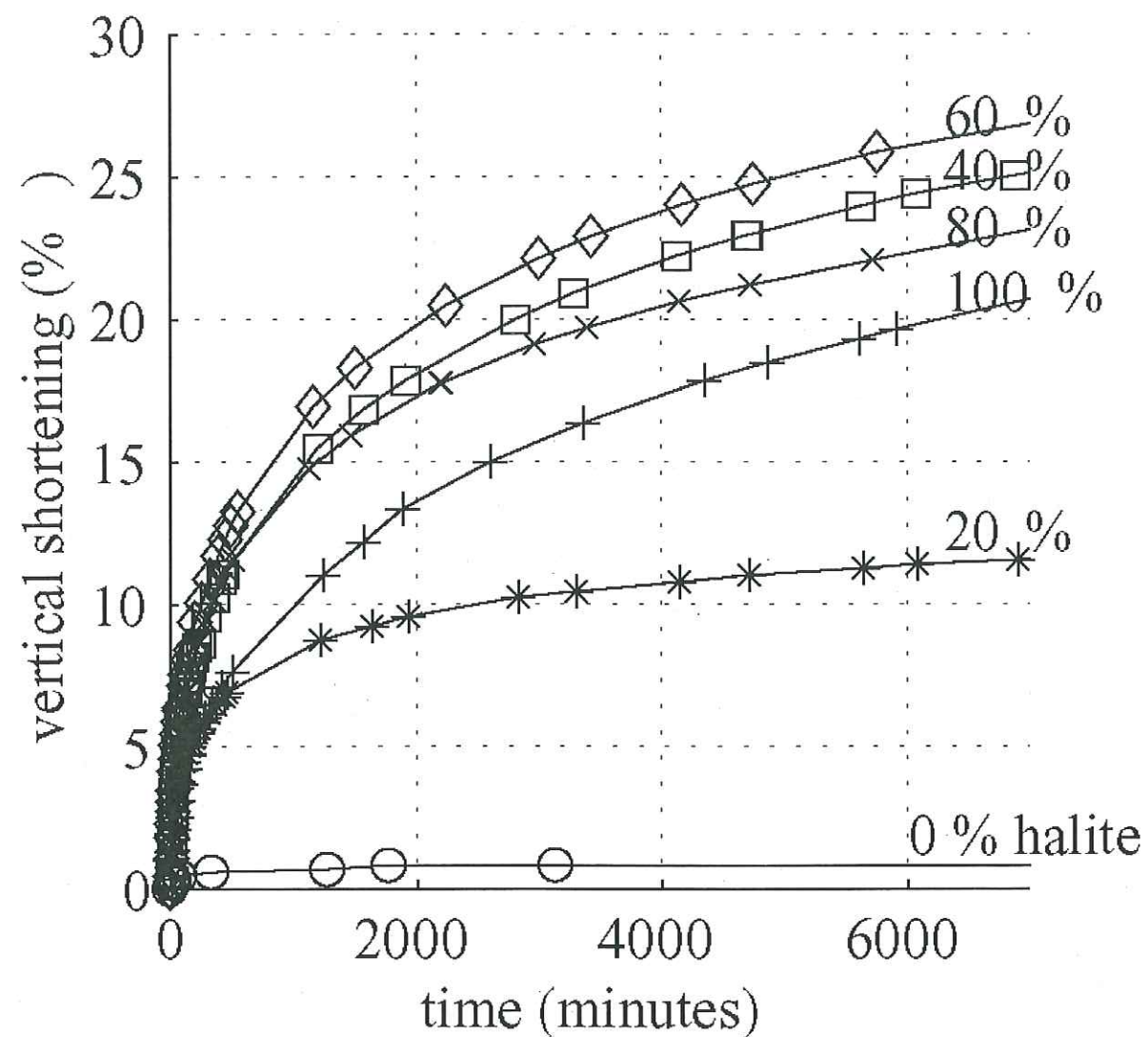


Figure 3. Result of drained compaction experiments. Compaction curves  $\varepsilon(t) = (x_0 - x(t))/x_0$  for different samples show that the total amount of compaction after 7000 minutes (roughly 5 days) depends on the relative proportion of halite and calcite grains. The highest compaction does not occur for a proportion of 100% halite grains, but for a proportion between 40% and 60%.

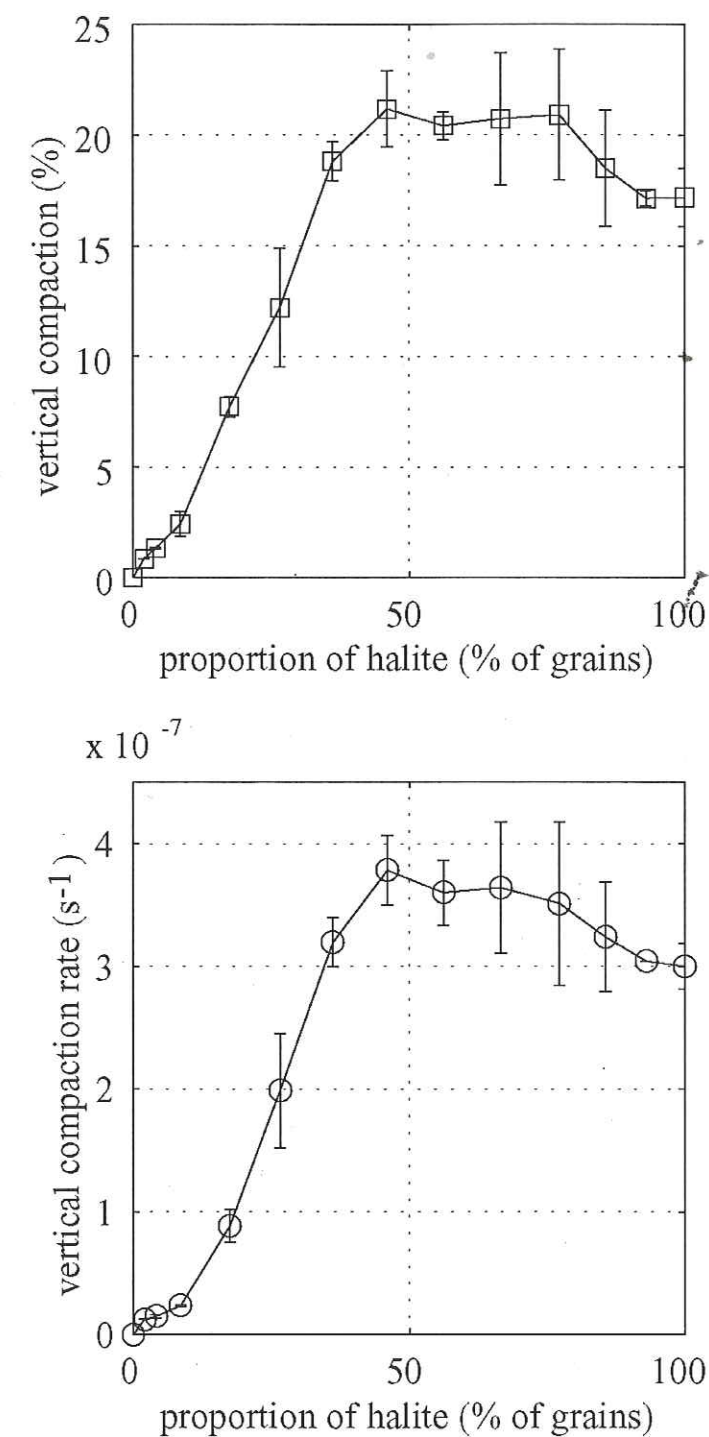


Figure 4. Compaction (%) during the 100-7000 minutes deformation period and compaction rate ( $s^{-1}$ ) after 7000 minutes of compaction. Top: Effect of the mineralogical composition on the amount of vertical shortening of the aggregate in the interval 100-7000 minutes. The smallest amount of compaction is obtained for pure calcite. When halite is introduced in the aggregate, the amount of compaction increases as well, up to the content of halite grains of about 45%. Then compaction remains practically unchanged in the range 45%-75%. For higher halite contents, the amount of compaction decreases. Bottom: Compaction rates at 7000 minutes. Here again, there is a range of halite grains contents for which the deformation rate is the greatest.



### 3.2 Verification of the dominant mechanism of deformation

To ensure that the mechanism of powder deformation is the same throughout the experiments three curves similar to the curves of Figure 4, top were plotted for deformation intervals [100-300], [300-3000] and [3000-7000] minutes (Figure 5). This figure shows that the shape of the curves is the same within the limits of experimental error on the interval 40%-100% of halite content. This observation can be considered as an indirect evidence that the deformation mechanism on these intervals remains unchanged during the experiments.

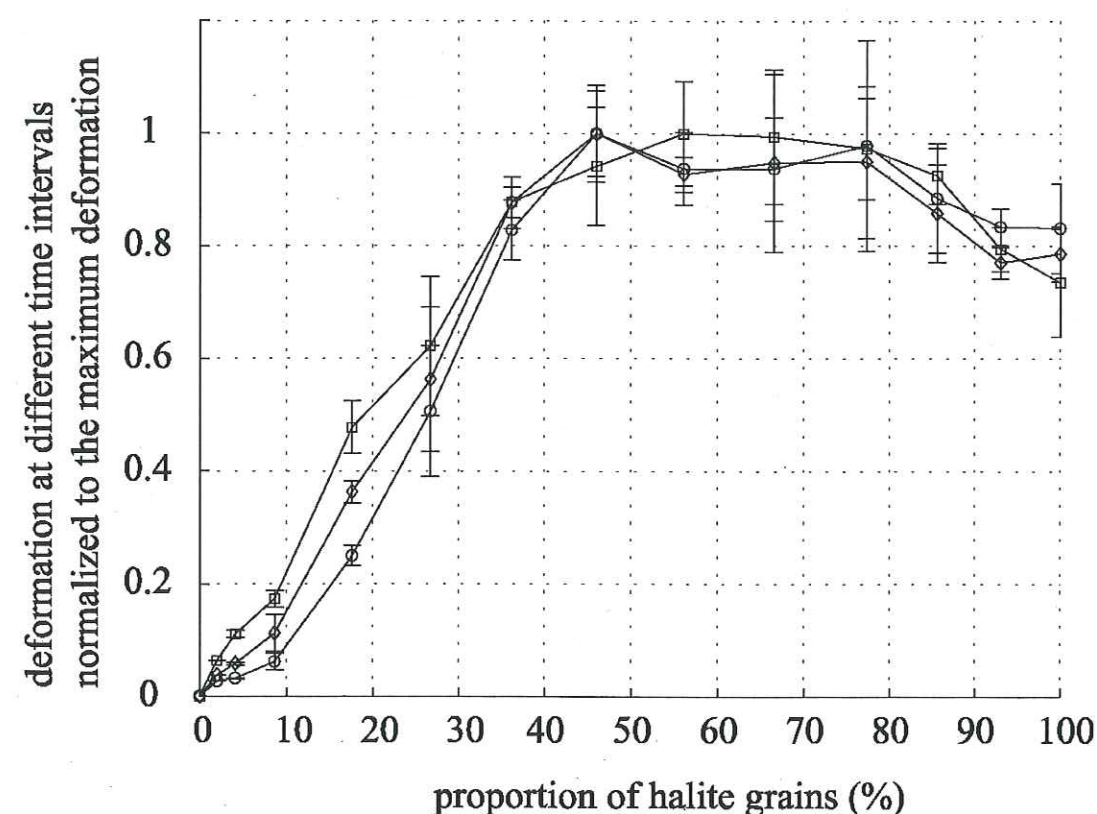


Figure 5. Effect of the mineralogical composition on the amount of vertical shortening on the aggregate in the range 100-300 (squares), 300-3000 (diamonds), and 3000-7000 (circles) minutes. The three curves are normalized to the average maximum deformation of the tested samples at the given elapsed time and they show the same trend, within experimental errors. The mixtures with halite contents between 0 to about 40% do not exhibit this behavior. The rate of deformation goes down during progressive deformation for halite proportions ranging between 10% and 40% (squares, to diamonds, to circles).

For the mixtures with halite content from 0% to about 40%, the deformation mechanism seems to be different (Figure 5). The curves of normalized deformation and their error bars do not overlap for the three different time intervals [100-300], [300-3000], and [3000-7000] minutes. It shows that the normalized compaction rate for low halite content

mixtures evolves differently with time from those with high halite content. We propose that, in this case, calcite grains form a hard continuous network that is resistant to deformation by pressure solution. Only some halite inclusions are subjected to the deformation. But as the halite grains deform, local rearrangement of calcite grains occur from time to time. In other words, there are small local collapses of the network of calcite grains. Figure 5 shows that, as the experiment proceeds (from the squares, to diamonds and circles on Figure 5), there is a reduction in average deformation at the given elapsed time in the 0-40% halite content range. It would appear that, as the experiment proceeds, an increasing number of halite grains become deformed so that only the continuous network of calcite grains supports the load. Because of this effect, the stress on the halite grains diminishes with time and consequently, the rate of deformation goes down.

For each compaction curve (Figure 3) the rate of deformation was calculated after 7000 minutes. On the basis of these data, a curve showing the effect of the mineralogical composition on the rate of deformation was constructed (Figure 4, bottom). The shape of this curve is identical to that of all the curves that show the effect of the mineralogical composition on the amount of deformation (Figure 4, top and 5) within the limits of experimental errors.

For purely elastic aggregates in a cylinder the vertical force across a plane changes with height (Janssen 1895). However Renard et al. (2001) showed by imaging that  $\varepsilon(t)$  is homogeneous throughout the column. To further check this, five experiments with pure halite and seven experiments with 70% halite content powders were performed with different initial heights of the column (Figure 6). The variations between the curves are due to experimental errors and the initial arrangement of the grains, which varies randomly between each experiment. The initial height of the sample has no effect on the degree of compaction, thus indicating that the variations of the friction on the side of the cells between each experiment are negligible. Therefore it may be concluded, that for 80-100 micrometer powder with a column height less than about 30 mm, the sample bears the same load over its entire height and compacts homogeneously.



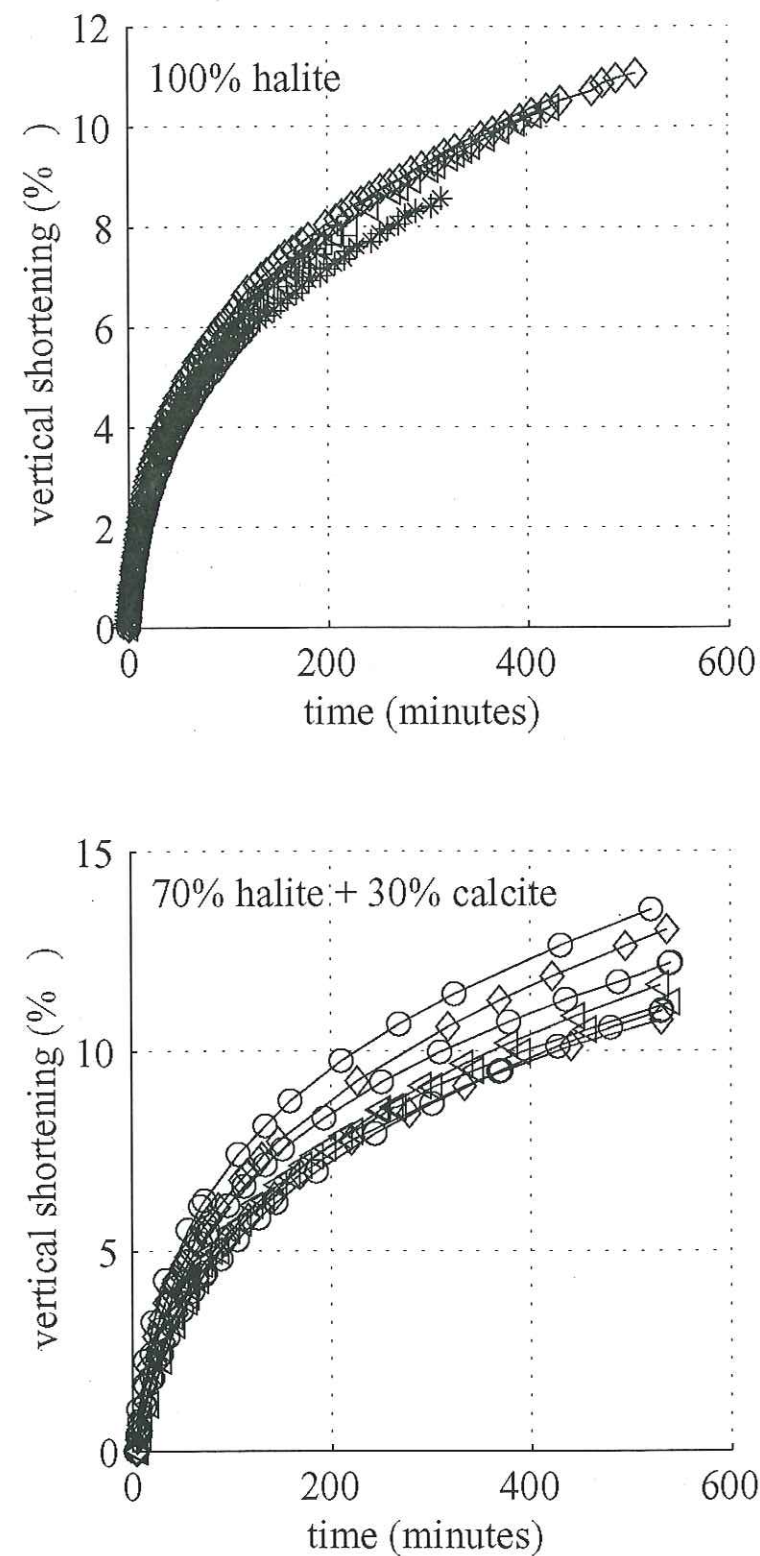


Figure 6. Top: Reproducibility for five experiments with pure halite aggregates under the same experimental conditions. The initial heights of each sample are 27 mm (circles), 26 mm (stars), 25.5 mm (diamonds), 14 mm (squares), 13 mm (triangles). Bottom: Reproducibility of seven experiments with 70% of halite content aggregates under the same experimental conditions. The initial heights of the samples are 19 mm (triangles), 12 mm (circles), 10.5 mm (diamonds).

The powders were prepared by grinding; as a result the concentration of defects on crystal surfaces should be enhanced. If these crystals are placed in a saturated solution of halite, some recrystallisation takes place and the defects progressively disappear. But it may be possible that the initially present defects enhance the rate of deformation of crystals by pressure solution. To verify this assumption, experiments were performed with powders that had spent between 1 and 4 days in a saturated solution. The rate of deformation with these different initial powders was the same in all these experiments. This indicates that most of the dislocations due to grinding disappear during the first day and that the initial dislocations content does not affect the compaction curve.

To be certain that plastic deformation and grain sliding are not the dominant deformation mechanisms, one dry experiment and one experiment with liquid paraffin were performed under normal experimental conditions with a 100% halite aggregate (Figure 7). In both cases, the compaction is less than 0.5%. This indicates that neither significant grain sliding nor plastic deformation occurs during the experiments and that pressure solution creep is indeed the dominant deformation mechanism effectively measured.

### 3.3 Porosity estimations

The porosities of initial dry aggregates with 70wt% and 100wt% of halite have been measured. For this purpose some quantities of the powder mixtures were placed in burettes, which were then knocked by a pencil for several minutes to obtain the least possible porosity of the powders. Masses and volumes of powders were measured and porosities were calculated from these data, using calcite and halite density values. Both for 70wt% and 100wt% halite mixtures, the value of porosities  $47 \pm 1\%$  was obtained. This value is high as pointy grains with edges hook into each other. The first effect of pressure solution will be to dissolve such contacts. From these data, it may be concluded that the mineral composition of the aggregates has no significant influence on its starting porosity. As already shown, even after the experiments, there is no significant grain crushing in the aggregates. Therefore, it was inferred that the previous conclusion could be extended to the case of precompacted wet aggregates that we used in these experiments.



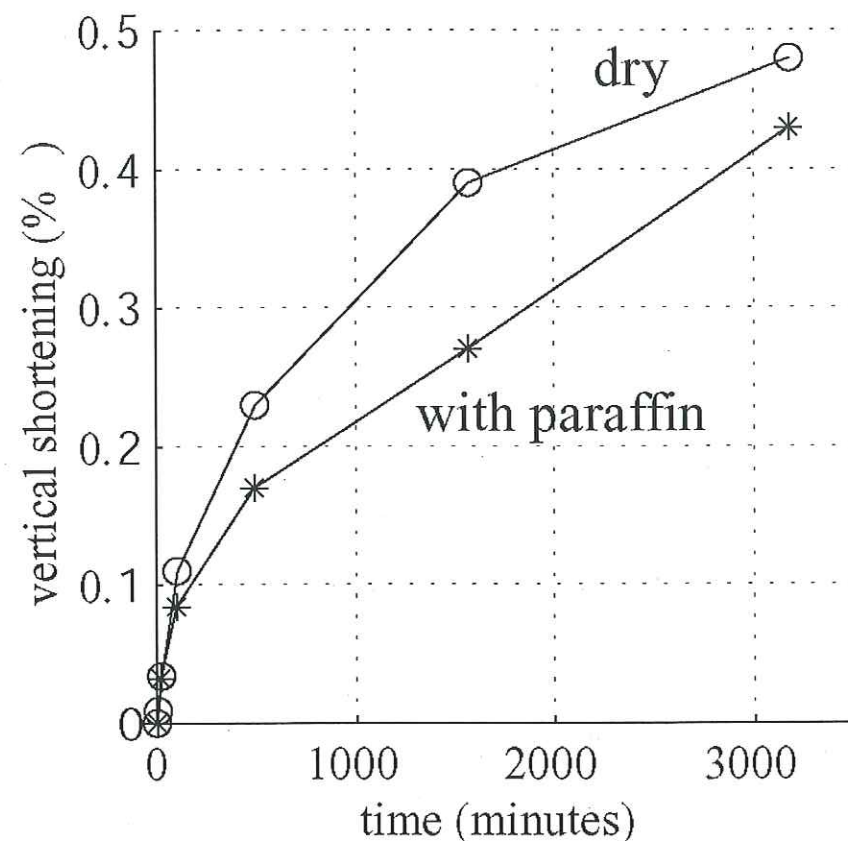


Figure 7. Compaction curves for dry halite aggregate (circles) and halite aggregate filled with liquid paraffin (stars). For these conditions, the compaction remains very low (less than 0.5%) even after several days.

### 3.4 Microstructure observations

After completing the experiment, each aggregate was removed from its cell. If the content of halite in the initial mixture is less than about 30%, the sample after deformation is still a loose aggregate that falls apart when taking out of the container. If the content is greater, the sample has acquired cohesive strength and can be manipulated.

The aggregates with 0wt%, 70wt% and 100wt% halite content were imaged by SEM after the experiments. For this purpose, an attempt was made to flush the samples with hexane under vacuum, but they were found to be impermeable except the first one. The solid aggregates (70wt% and 100% of halite) were then broken in two parts in such a manner that the direction of vertical stress lies in the cutting plane.

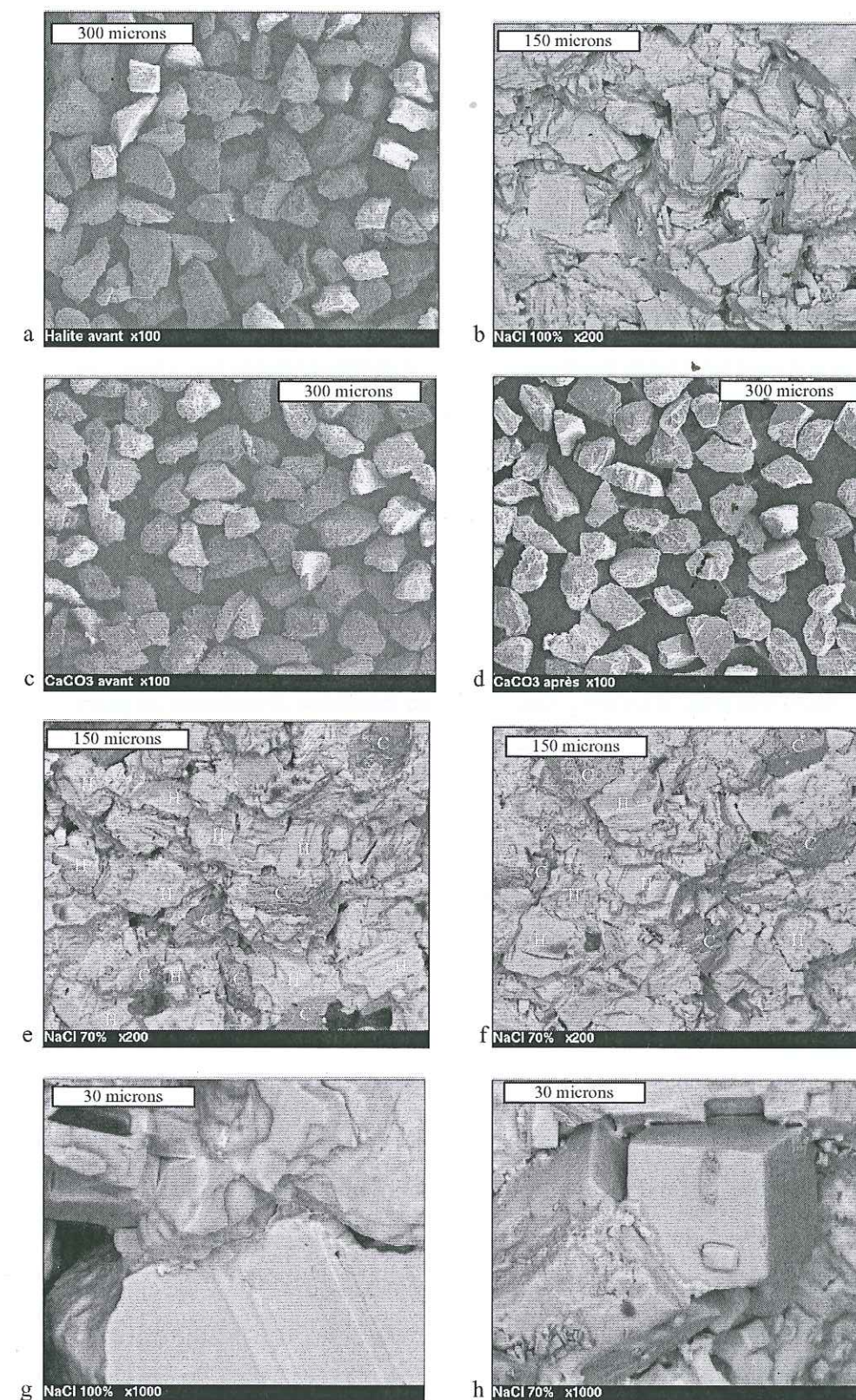


Figure 8. Scanning electron microscope (SEM) pictures of the samples before and after deformation. a) Initial halite powder. b) 100% halite powder after compaction. c) Initial calcite powder. d) 100% calcite powder after the experiment, showing no compaction. e-f) 70% halite + 30% calcite aggregate after compaction; the halite grains (H) appear in lighter gray than the calcite grains (C). g-h) Examples of pressure solution patterns at grain contacts in a 100%wt halite sample.



Several SEM images of these three aggregates and of the initial halite and calcite powders are presented in Figure 8. In particular, Figure 8g and 8h provide evidence of pressure solution, such as increase of the surface of intergranular contact (Figure 8g) and grain indentation (Figure 8h).

In each image, the average size of halite and calcite grains before and after deformation was estimated. For each grain, the maximum dimension and its orthogonal maximum dimension were measured and the average of these two values was considered as the mean grain size. The 100% calcite aggregate shows the same average grain size of 103  $\mu\text{m}$  before and after deformation. Hence, it follows that there is no calcite grains crushing during the experiments. Unfortunately, it is not possible to measure the size of calcite grains after compaction of 70wt% halite aggregate because the calcite grains are half-buried into the deformed halite grains making it impossible to measure their real dimensions.

SEM pictures of halite grains show the intensive dissolution of grain acute angles, where stress is highest, during the experiments (Figure 8h). The small halite cubes that can be seen on the photos of compacted aggregates correspond to crystals of halite crystallized due to evaporation of the saturated halite solution after the experiment. These cubes should not be taken into account. These pictures do not show any evidence of important halite grains crushing during the experiment.

#### 4. Discussion and modelling

The driving force for pressure solution is related to stress variations along the grain surface (Paterson 1973). Pressure solution occurs in response to a non-zero effective stress, i.e., the axial stress component  $\sigma_n$  across a grain contact is greater than the stress on the grain due to the normal (hydrostatic) stress in the adjacent pore. Thus, the chemical potential of a mineral can be seen to vary along the surface of a grain, driving the diffusive flux of solutes from the contact area to the free pore surface. This stress-driven process induces grain deformation and indentation. This process takes place as long as grain contacts the two grains on both sides of the contact have the same mineralogy and the same crystallographic orientation. In this configuration, the grain boundary can disappear as the two grains surfaces match perfectly, this is the healing process. This has been observed when two lenses of halite

are put in contact under stress (Hickman & Evans 1991). Contact healing reduces the rate of grain indentation and therefore the overall rate of deformation of the whole aggregate. However, it should be noted that halite has a cubic crystal structure. This type of structure is beneficial for intergranular healing. For more complex crystals than halite, the probability of good crystallographic matching between two grains in contact is smaller.

The main result of the experiments (Figure 4) is that the rate of deformation is not linearly proportional to the amount of halite grains in the aggregate. Adding hard particles in the aggregate decreases its resistance to compaction and weakens it. This effect is the consequence of the competition between a deformation-enhancing process and a strain-recovering process at the grain contacts scale. Intergranular pressure solution can explain grain indentation of halite crystals and the overall compaction measured in the experiment. However, as the halite content increases, more and more halite-halite grain contacts can heal. In such healed or partially healed contacts, pressure solution becomes less efficient. This compaction-inhibiting mechanism provides an explanation for the reduction in compaction rate for halite concentrations greater than 80%.

We propose that the bell-shape of the experimental compaction curves (Figure 4) can be explained by estimating a single parameter: the ratio between the deformation rates at the halite-halite and halite-calcite contacts. To simulate the compaction, a discrete model is used (Figure 9). For an initially fixed proportion of halite and calcite grains, a vertical column of grains is built containing roughly the same number of grains as along a vertical line in the experiments (around 200 grains). The grains are randomly located in the column. Pressure solution creep is considered to occur at the grain contacts and two contact velocities and an unknown velocity  $v_c$  are fixed:

1. halite-calcite contacts: normalized deformation rate = 1.
2. calcite-calcite contacts: deformation rate = 0 (this rate is very slow at the time scale of the experiment; however it would not be equal to zero over geological time scales).
3. halite-halite contacts: unknown deformation rate =  $v_c$

In the column with an initially fixed proportion of halite and calcite, the number of contacts of the different kind is counted and it is therefore possible to calculate the vertical deformation over the whole column. As the grains are randomly placed in the column, the



deformation rate varies slightly between the different simulations and it is thus possible to calculate the error on the deformation rate (similar to the experimental variations due to the initial arrangement of the grains).

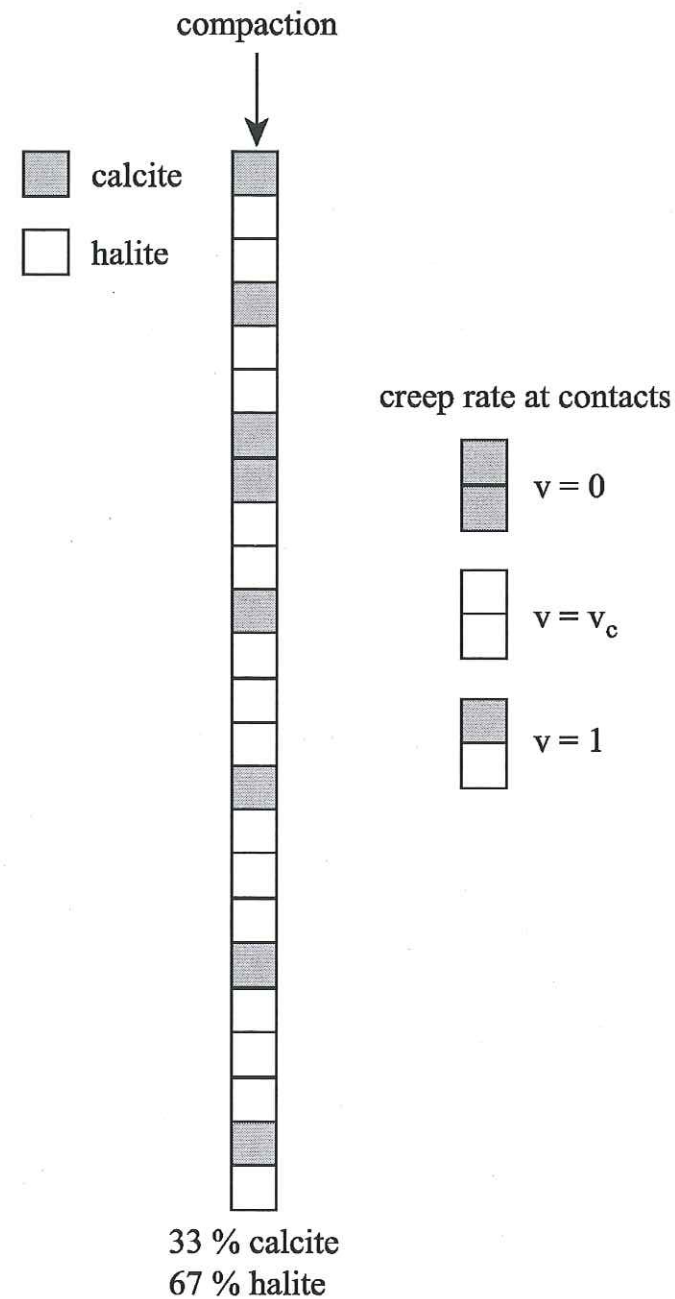


Figure 9. Simulation of the compaction experiment by discrete elements: grains are added on a vertical column so that the total number of grains is comparable to that in the experiments (around 200). The position of each grain (halite or calcite) is chosen randomly such that the relative proportion of each mineral is fixed (here 33% calcite). The result is a vertical pile of grains with an initially fixed proportion of halite and calcite. The deformation rate is defined for each grain contact: halite-calcite contacts deform with a velocity 1, calcite-calcite contacts do not deform and halite-halite contacts deform with a velocity  $v_c$ , which is the only unknown parameter of the simulation. Minimization between the experimental data and the simulated results for different values of  $v_c$  between 0 and 1 enables the best value for  $v_c$  to be calculated.

A least squared method allows estimating the unknown parameter  $v_c$  by minimizing the difference between the numerical results and the experimental data. For this purpose, the experimental curve representing the vertical compaction versus the mineral composition of the column for the 100-7000 minutes interval is used (Figure 4, top). This curve is normalized so that the maximum deformation is equal to 1. As a result of our simulations, for every  $v_c$  value between 0 and 1, a vertical compaction rate of the column as a function of its mineral composition is obtained (like the curve in Figure 4, bottom). In addition, it was postulated that the rate of compaction is time-independent and remains constant. The resulting simulations represent the compaction of the column versus the mineral composition for a certain unknown compaction time. For different periods of time the form of each of these curves will be the same for every constant value of  $v_c$ . Consequently, these curves can be normalized to the maximum deformation. Then each of these curves can be superimposed on the normalized experimental curve. A value  $v_c = 0.49 \pm 0.01$  corresponds to the best square-least fit of the experimental data (Figure 10).

For a fixed proportion of calcite and halite grains, up to five experiments were performed (see Table 1), and this allows an experimental error to be calculated (dotted line on Figure 10). Similarly, up to five numerical simulations for the same proportion of calcite and halite grains are used to estimate the numerical error due to the initial (random) arrangement of the grains. The experimental and numerical errors are less than 10% of the total deformation, as shown on Figure 10.

Another way of estimating the effect of halite proportion on compaction rate is to solve the problem analytically by defining a probability for each type of grain-grain contact. If  $P_h$  is the proportion of halite grains and  $P_c = 1 - P_h$  the proportion of calcite grains, then the following expression can be defined,  $P_{hh} = P_h * P_h$ , which is the probability of a halite-halite contact in the column of aggregate. Similarly,  $P_{cc} = P_c^2 = (1 - P_h)^2$  is the probability of a calcite-calcite contact and  $P_{hc} = 2 P_h P_c = 2 P_h (1 - P_h)$  is the probability of a halite-calcite contact. With these definitions, it is easy to check that  $P_{hh} + P_{hc} + P_{cc} = 1$ . The deformation rate of the aggregate is the sum of the deformations at each contact  $\epsilon = v_c * P_{hh} + 1 * P_{hc} + 0 * P_{cc}$ , where  $v_c$  is the deformation rate at a halite-halite contact. The parameters 1 and 0 stand respectively for the deformation rates at a halite-calcite contact (rate normalized to 1) and at a calcite-calcite contact (rate equal to zero on the time scale of the experiment). Using the



previous definitions of the probabilities, the following expression is obtained  $\varepsilon = (v_c - 2) P_h^2$

+ 2  $P_h$ . This deformation rate is at a maximum when  $\frac{\delta \varepsilon}{\delta P_h} = 0$ . This happens when  $P_h = 1/(2 - v_c)$ . For the experiments, a value  $v_c = 0.49$  was found and this gives the maximum deformation for a proportion of halite  $P_h = 66\%$ . This analytical result is in agreement with experimental data: the maximum compaction actually occurs for a proportion of halite grains around this value. From this analytical analysis, a relationship has been obtained between the deformation rate at halite-calcite contacts and the proportion of halite for which the rate of compaction of the aggregate is maximum.

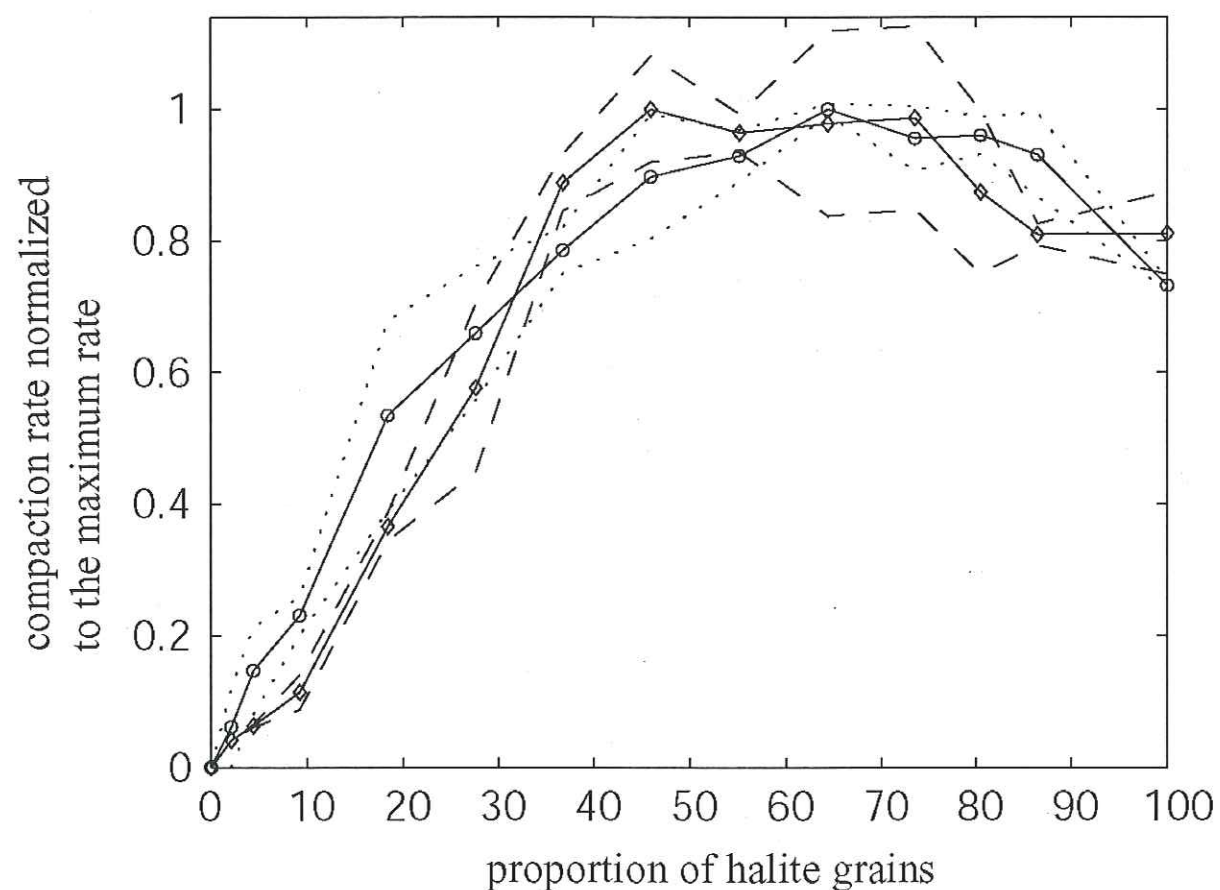


Figure 10. Experimental data (diamonds) for the interval 100-7000 minutes and numerical results (circles) showing that  $v_c = 0.49 \pm 0.01$  represents the best fit of the experimental data. For each calcite-halite proportion, three to five experiments were performed and three to five numerical simulations were made with a different initial random arrangement for the calcite and halite grains. Both experimental (dashed line) and numerical (dotted line) errors are comparable. The horizontal and vertical lines give the position of the maximum deformation rate.

## 5. Conclusions

This article reports on the result of a series of compaction experiments on aggregates containing calcite and halite mixed together in various proportions. In the sample, halite acts as a soft material that deforms easily, whereas calcite grains correspond to hard objects that do not deform during the time scale of the experiment. It is shown that the rate of deformation depends to a considerable extent on the relative proportion of these minerals and that increasing the proportion of "hard" particles decreases the strength of the aggregate. In particular, the fastest compaction rate does not occur with a sample containing 100% halite. The compaction rate is found to be up to 24% faster for a proportion of halite grains between 45% and 75% than for a pure halite system. This indicates competition between two mechanisms at granular scale: on one hand, stress enhanced dissolution at grain contact; on the other hand, some halite-halite contacts tend to heal and to inhibit further pressure solution creep. The calcite grains enhance pressure solution creep because they prevent contact healing between halite grains. This effect can be quantified by a single parameter  $v_c$ , extracted from the experiments, which describes the effectiveness of pressure solution at the various grain contacts.

Natural rocks are rarely monomineralic and contain various proportions of minerals. The experimental results described here indicate that the deformation rate of rocks in the presence of reactive fluids depends to a large extent on the relative amount of each mineral. When controlled by pressure solution, compaction of monomineralic rocks can be slower than that of polymineralic rocks as healing of grain-grain contacts can occur. This result has major applications for the rheology of rocks in the earth's upper crust where mineralogical composition changes with progressive deformation. For example, it is known that the pressure solution can play an important role in gouge deformation (Kanagawa et al. 2000). The present study indicates that a polymineralic gouge can deform more easily than a monomineralic one, with the same grain size structure. Moreover, starting from rocks with both soluble and insoluble minerals, the areas of deposition (with 100% of soluble mineral) seem to deform not so easily as the areas with mixed composition, as shown on Figure 1. This is commonly observed in natural deformation.



*Acknowledgments:* The project has been supported by the CNRS (Action Thématique Innovante) and ANDRA. We would like to thank D. Tisserand, C. Pequegnat and L. Jenatton for their technical help.

Table 1. Experimental conditions for the forty-nine experiments of compaction of halite-calcite aggregates. Experiments labeled with a \* correspond to measurements performed to check the reproducibility.

wt% of halite	% of halite grains	number of experiments
0%	0%	1
2.3%	2.0%	1
4.8%	4.1%	2
10%	8.6%	2
20%	17.6%	3
30%	26.7%	3
40%	36.2%	3
50%	46.0%	4
60%	56.1%	5
70%	66.5%	5+2*
80%	77.3%	3
87.5%	85.6%	3
94%	93.0%	2
100%	100%	3+5* + 1 dry + 1 paraffine

## 6. Annexe: Montage expérimentale de la compaction de poudres et observation des microstructures de déformation au microscopique électronique à balayage

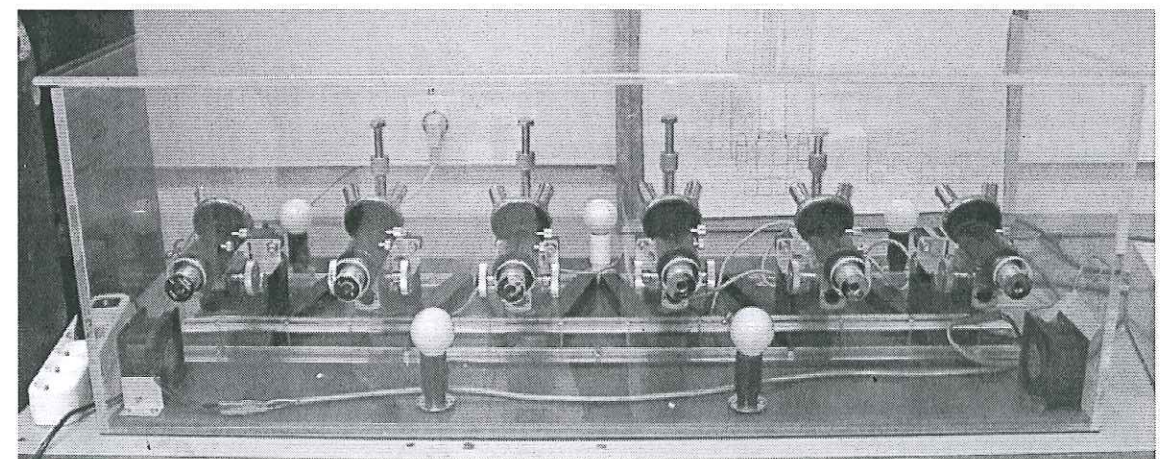
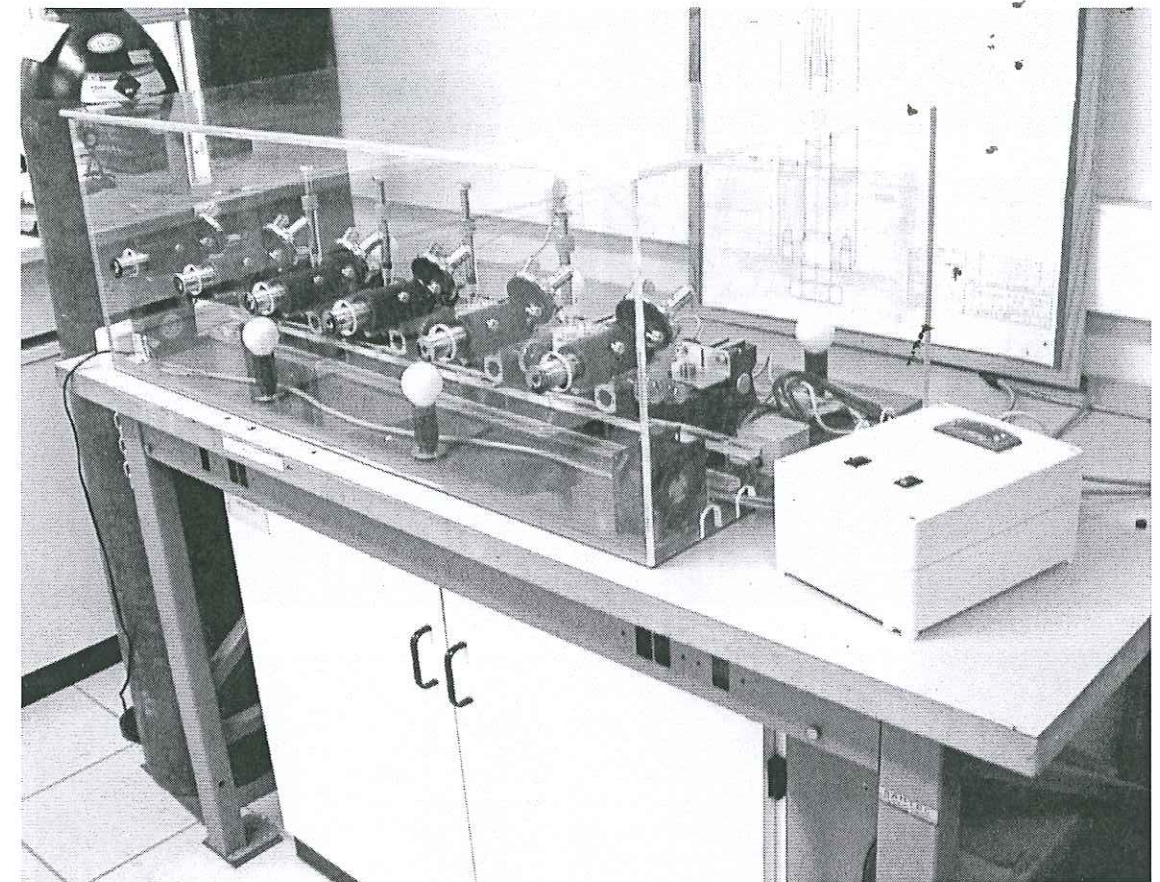
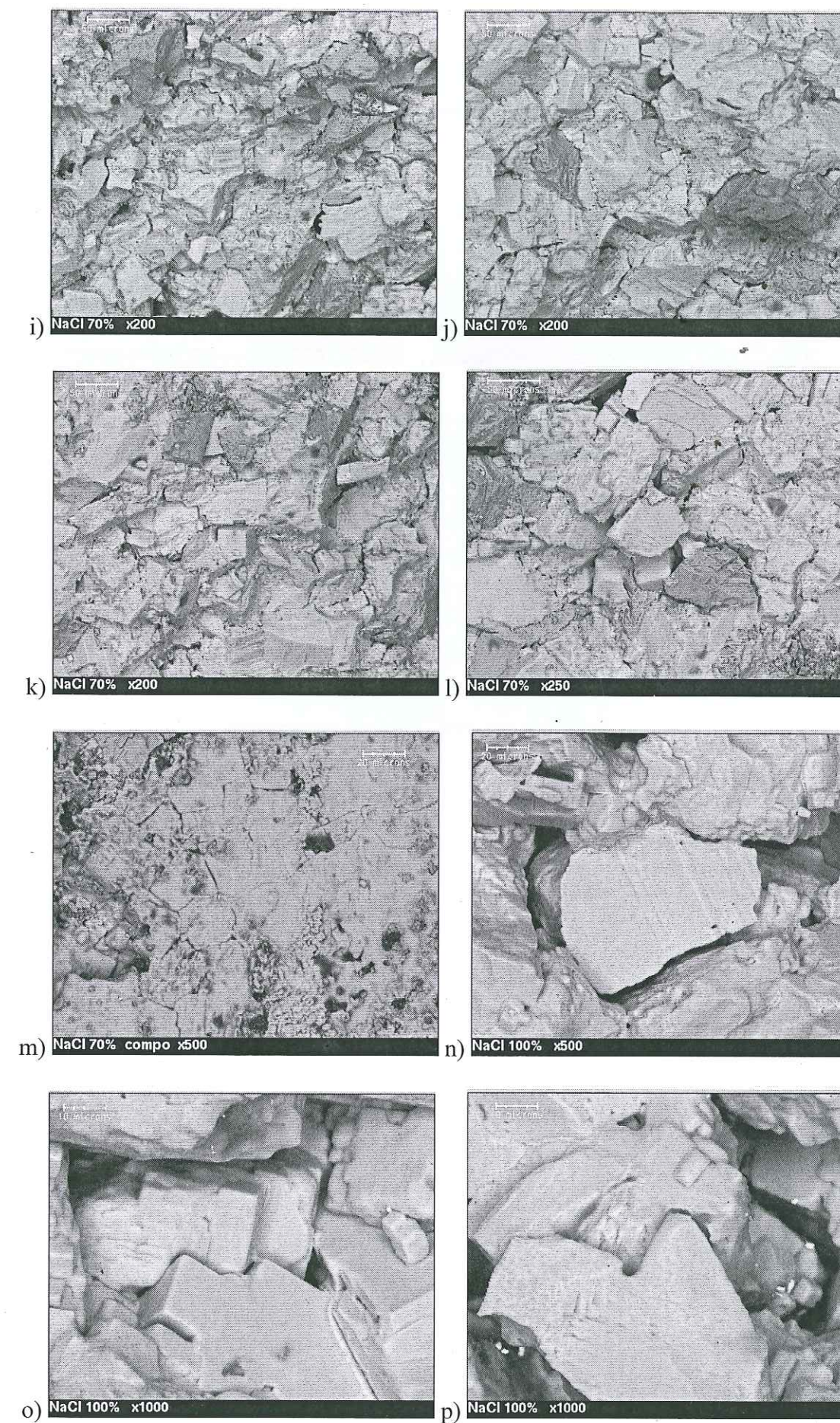
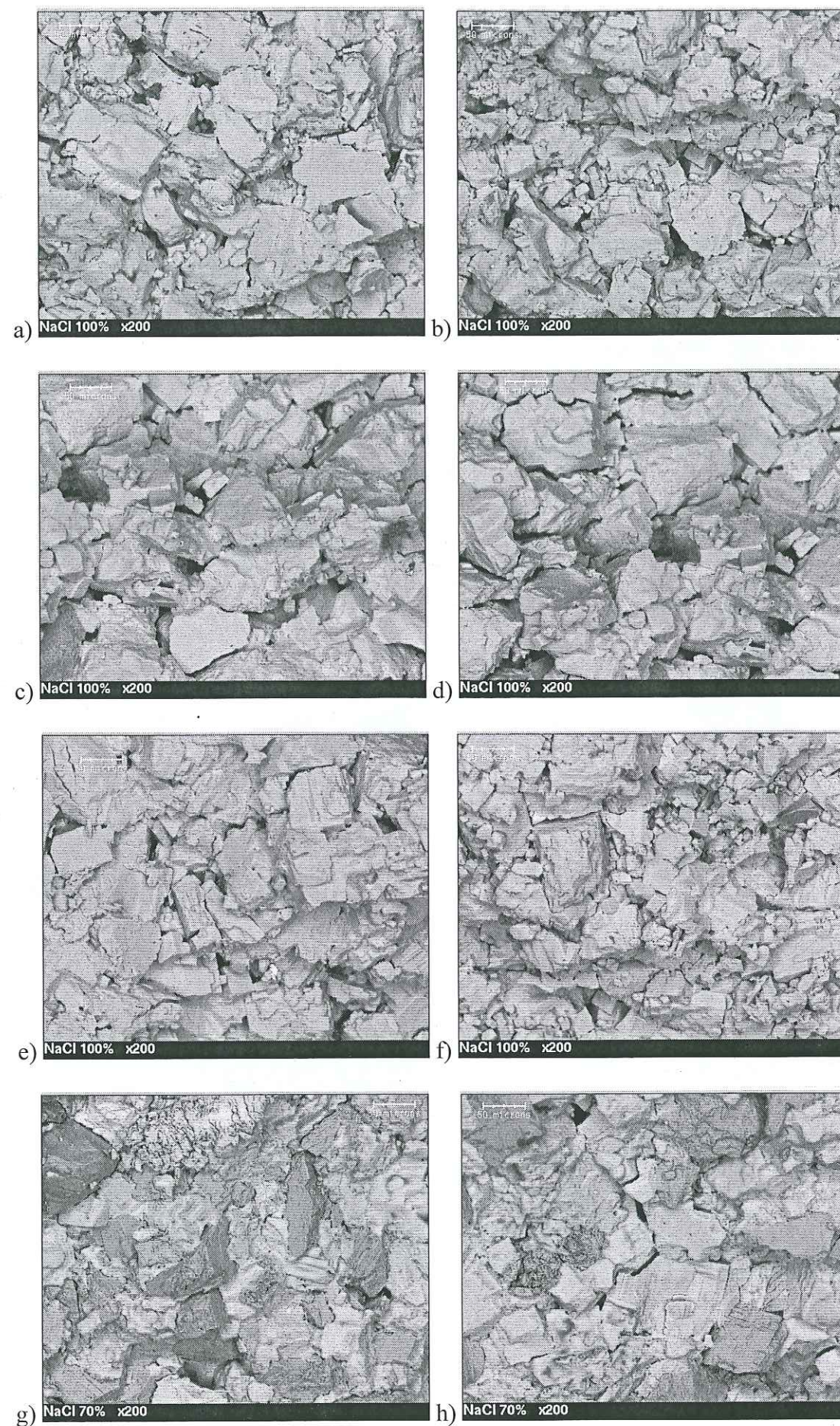


Figure A1. Banc de six cellules montées devant des microscopes permettant de mesurer en continu la compaction de poudres dans six expériences indépendantes.







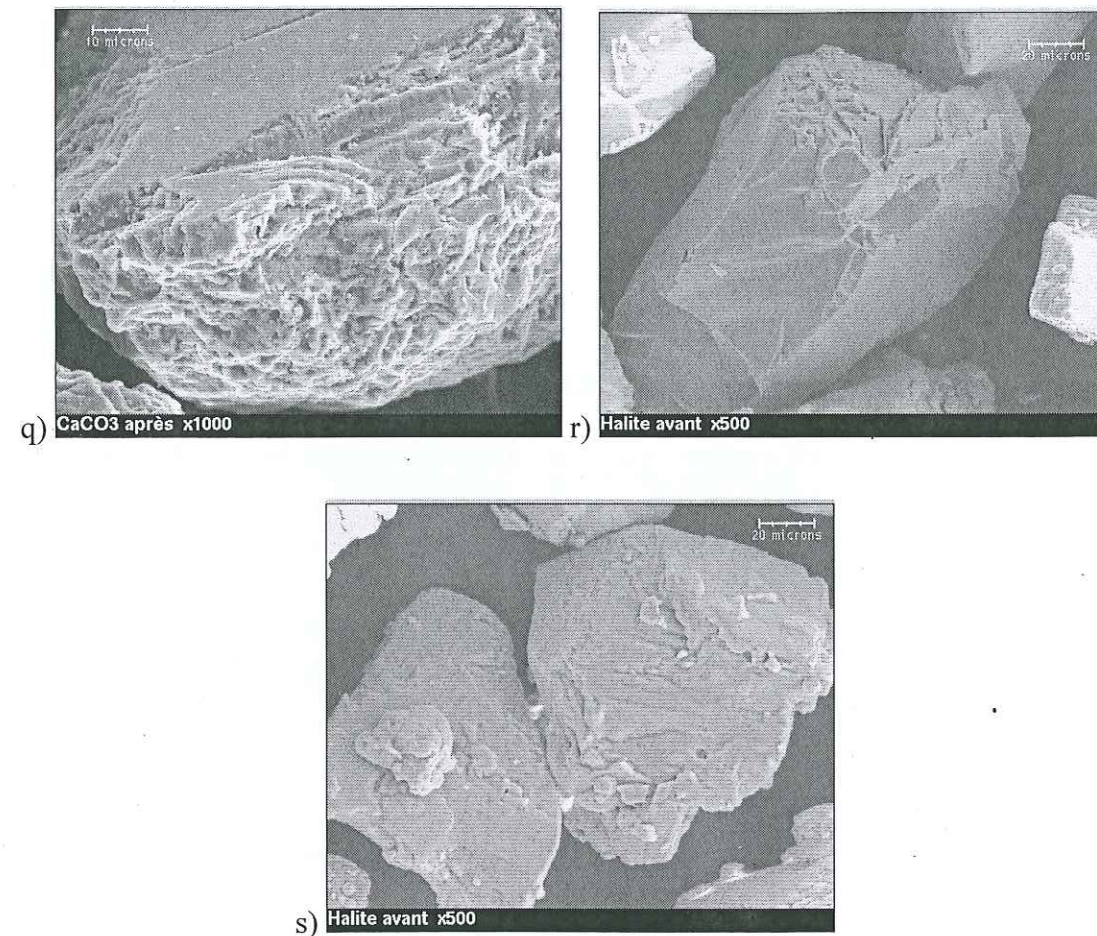


Figure A2. Observation en microscopie électronique à balayage des échantillons avant et après déformation (ces images qui ne sont pas incluses dans l'article). a-f) Poudre de halite(100%) après compaction. g-l) Mélange de 70% halite + 30% calcite après compaction. Les grains de calcite sont plus sombres que ceux de halite. m) Mélange de 70% halite + 30% calcite après la compaction – lame mince. n-p) Exemples de structures de dissolution cristallisation dans des échantillons contenant 100% de halite. q) Grains de calcite avant compaction. r-s) Grains de halite avant compaction.

## Chapitre III: Dissolution cristallisation expérimentale de poudres de calcite



## 1. Introduction

Il existe un grand nombre d'études théoriques et expérimentales sur la déformation plastique et cassante de la calcite, en revanche la déformation de la calcite par dissolution cristallisation sous contrainte a été peu étudiée malgré son rôle important dans les processus de déformation naturelle des roches. La première raison de cette situation paradoxale est la faible solubilité de la calcite, ce qui rend difficiles et longues les études de laboratoire.

Malgré cette difficulté, quelques études expérimentales ont été faites. Baker et al. (1989) ont étudié la compaction de spaths (monominéral de calcite) d'Islande et de poudres de la calcite sous une contrainte de 35 à 100 MPa et à une température entre 22 et 180°C. La durée des expériences a varié de 21 à 240 heures. Après 240 heures de compaction, ils ont mesuré une réduction de porosité de 9.9%. Cependant, dans ces expériences, il n'est pas évident que d'autres mécanismes de déformation que la dissolution sous contrainte, par exemple, une déformation plastique ou cataclastique, n'aient pas de contribution significative sur la valeur obtenue de réduction de porosité obtenue.

Récemment, Zang et al. (2002) ont réalisé des expériences de compaction d'une poudre fine de calcite à température ambiante. Les expériences ont été effectuées en conditions drainées, dans une solution saturée en calcite, et en utilisant une contrainte appliquée de 1 à 4 MPa. Tous les échantillons ont été initialement précompactés à 8 MPa pour minimiser la contribution du glissement et de la réorientation des grains. L'absence de déformation cataclastique pendant les expériences a été prouvée par l'absence d'émissions acoustiques. En revanche, la croissance subcritique de cracks a été considérée comme un mécanisme supplémentaire possible de déformation. Dans les expériences sèches et celles avec un fluide inerte il n'a pas été observé de déformation significative. La compaction verticale des échantillons mouillés a été de 1.1% maximum après 20 jours. Il a été observé que la vitesse de compaction diminue quand la contrainte diminue, quand la taille des grains augmente, et quand la déformation finie finale augmente. A partir de ces données, il a été conclu que la dissolution cristallisation était le mécanisme dominant de la déformation.



## 2. Appareillage

Nous avons réalisé des expériences de déformation de poudres de calcite dans trois cellules uniaxiales spécialement construites (Figure 1) et pour lesquelles la déformation est mesurée en continue à l'aide d'un capteur de déplacement.

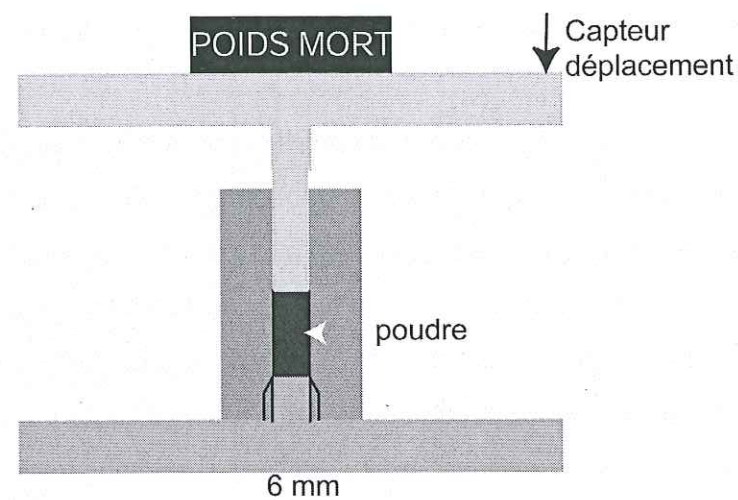


Figure 1. Cellule de compaction uniaxiale de poudre de calcite.

Chaque cellule est constituée de plusieurs éléments usinés en acier inoxydable :

- 1 cylindre de quelques centimètres de hauteur avec un trou de 6 millimètres de diamètre,
- 1 base,
- 1 vis qui joint le cylindre et la base,
- 1 piston,
- 1 plaque sur laquelle on pose le poids mort.

Les trois cellules sont vissées sur une plaque métallique épaisse dont l'inertie limite les vibrations éventuelles au cours de l'expérience. Au début de l'expérience, après avoir imbibé la poudre par une solution préalablement saturée, on place un poids mort de 5 kg sur le piston. La mesure du déplacement du piston s'effectue de manière continue avec un palpeur par induction électrique qui possède une résolution de 0,1 micron et une bonne stabilité sur de longues périodes. Les expériences sont réalisées dans une étuve à la température de 30°C.

## 3. Préparation des échantillons

Dans toutes nos expériences nous utilisons une poudre de calcite Merck (référence 33062) dont la taille des grains est de 5 microns environ.

La solution de calcite a été préparée de la façon suivante : plusieurs grammes de poudre de calcite ont été ajoutés dans un litre d'eau filtrée par les colonnes adsorbant les ions. La solution a été saturée dans les conditions de l'essai.

## 4. Montage expérimental

La vis qui joint le cylindre et la base de la cellule est enroulée de Téflon pour éviter le suintement de la solution. Puis, la cellule est assemblée. La poudre de calcite est insérée dans la cellule sous forme de colonnes successives de poudre de 2 mm de hauteur environ et une pression de 10 kilogrammes a été appliquée sur chaque colonne pendant une minute environ. Cette opération a été répétée plusieurs fois pour obtenir une colonne de 10 mm de hauteur. La masse de la colonne a été mesurée. Ensuite, la solution aqueuse saturée en calcite est rajoutée à la colonne par imbibition progressive. La colonne est ensuite couverte par un verre de montre et mise dans l'étuve à 30°C pendant deux jours afin d'obtenir une saturation complète de la poudre par la solution.

Des expériences préliminaires ont été réalisées dans des tubes de plexiglas pour vérifier qu'il suffit bien de deux jours pour saturer complètement la poudre de calcite par la solution. Après deux jours la colonne semble au toucher et à la vue bien mouillée dans toute sa longueur. D'autres essais de saturation de la poudre par une solution colorée de  $\text{KMnO}_4$  ont aussi été réalisés. Au bout de deux jours toute la colonne est colorée avec la même intensité de couleur. La calcite étant un matériau facilement mouillant, cette propriété facilite la saturation de la colonne.

Après ces deux jours, une petite quantité de paraffine liquide est ajoutée à la colonne pour éviter l'évaporation de la solution. La cellule est ensuite fixée dans l'étuve. Le piston, le poids mort et le capteur de déplacement sont enfin mis en place. La durée de chaque



expérience est de 2 à 3 semaines. Le poids mort pèse 5 kilogrammes, ce qui correspond à une contrainte de 1.8 MPa.

## 5. Discussion

Actuellement nous mettons au point la technique expérimentale afin d'estimer la reproductibilité et obtenir les premières courbes de compaction. La forme des courbes préliminaires est typique de la compaction des poudres par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte (Figure 2). En revanche on peut voir sur cette figure que la vitesse de la déformation varie beaucoup d'une expérience à l'autre. Comme les conditions expérimentales restent les mêmes pour toutes les expériences, ces variations significatives de la vitesse de compaction ne peuvent être expliquées que par une imperfection de la méthode expérimentale.

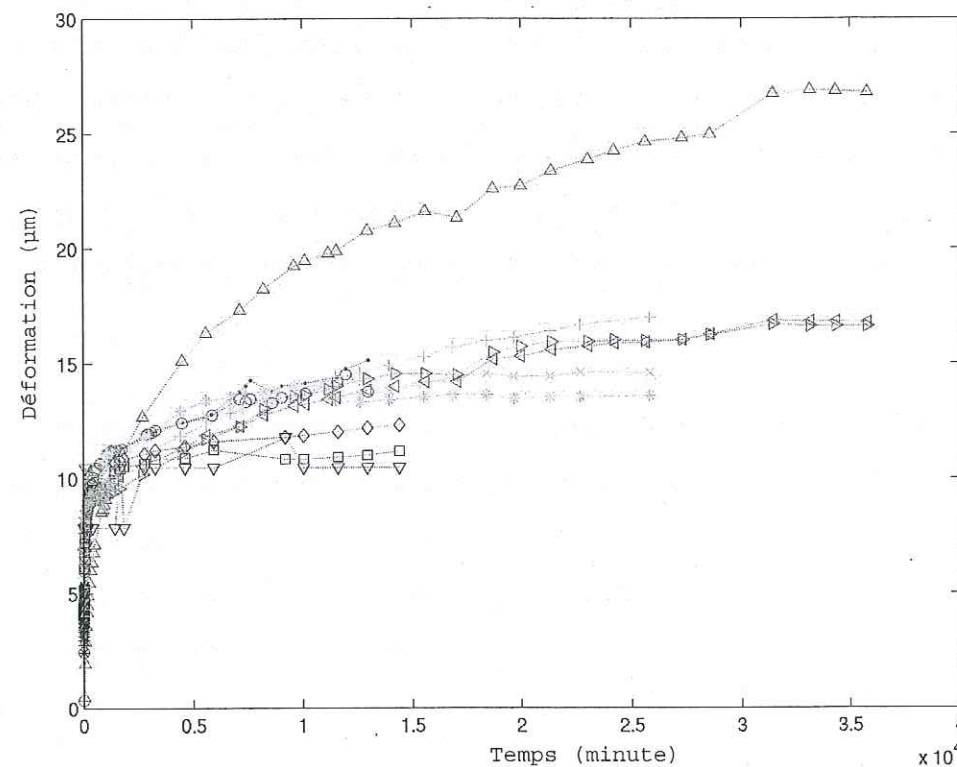


Figure 2. Courbes préliminaires de compaction d'une poudre de calcite.

Cette imperfection est à relier au fait que, parfois, dans nos expériences les pistons sont totalement bloqués dans les cellules. Cela est causé par des grains de calcite, qui restent coincés dans l'espace étroit entre le piston et les parois de la cellule. Cela modifie la friction

entre le piston et les parois pour chaque expérience, ce qui diminue significativement la contrainte appliquée à la poudre par le piston. Ainsi, même avec des poids morts identiques, la contrainte effectivement subie par la calcite varie entre chaque expérience. C'est pourquoi la vitesse de compaction est également variable.

Pour tester cette explication nous avons approximé toutes les courbes expérimentales par la fonction

$$\varepsilon(t) = \alpha * t^\beta \quad (1)$$

où  $\varepsilon$  est la déformation,  $t$  est le temps. Nous avons trouvé que dans toutes nos expériences  $\beta$  est le même et égal à 0.49. Cette valeur de  $\beta$  est habituelle pour la déformation par la dissolution cristallisation (Renard et al. 2001), ce qui indique que le mécanisme de déformation est le même dans toutes les expériences. Par contre,  $\alpha$  varie beaucoup d'une expérience à l'autre. Sachant que la vitesse de déformation des minéraux par dissolution cristallisation est proportionnelle à la contrainte appliquée sous réserve que la contrainte ne soit pas très élevée, on peut supposer que la variation de  $\alpha$  a comme origine la variabilité de la contrainte appliquée.

Dans leurs expériences, Zang et al. (2002) ont utilisé des filtres de papier pour isoler la poudre de calcite des parois de la cellule. Le même type du système doit être utilisé dans nos expériences pour obtenir une bonne reproductibilité de la vitesse de déformation.

## 6. Conclusions

La technique de compaction des poudres a été mise au point, malheureusement il n'a pas été possible de réaliser de nouveaux essais durant cette thèse. En utilisant cette technique, des expériences préliminaires de déformation de poudre de calcite par dissolution cristallisation ont été obtenues. La reproductibilité dans ces expériences est insuffisante avec la technique actuelle. La raison de cet effet est la friction significative entre le piston et les murs de la cellule de compaction. Pour améliorer la technique expérimentale il faudrait isoler la poudre de la cellule, par exemple à l'aide de films plastiques.



## Chapitre IV: Poinçonnements de monocristaux de calcite

*Article soumis à Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics: Current States and Future Perspectives: S. Zubtsov, F. Renard, J.-P. Gratier, D. K. Dysthe and V. Y. Traskine.*  
*Single contacts pressure solution creep on calcite monocristals.*

Dans ce chapitre, nous avons réalisé les premières expériences de poinçonnement de monocristaux de calcite en présence de fluide. Deux types d'expériences ont été effectués ; des poinçonnements avec mesure en continu (réalisés à l'université d'Oslo) et des poinçonnements de longue durée (réalisés à l'université de Grenoble). La vitesse de déformation de la calcite mesurée est de deux ordres de grandeur plus élevée qu'on le prévoyait théoriquement, sur la base de données sur la cinétique de déformation de la halite dans le même type d'expérience, et en prenant en compte la différence de solubilité entre ces deux minéraux. Cet effet peut être expliqué par le développement de microfissures dans la calcite au contact du poinçon. Ce processus doit avoir lieu dans la nature (bassins sédimentaires, gouges) avec une grande variété de vitesses selon la contrainte, la composition du fluide et la densité des microfissures. La présence des microfissures pourrait notamment augmenter la vitesse de dissolution cristallisation dans des failles actives après les tremblements de la terre à cause de la création de nouvelles surfaces et de nouveaux contacts incluant des réseaux de microfissures. Cela pourrait expliquer la déformation par fluage rapide observée après un tremblement de terre.



## 1. Introduction

Pressure solution creep (PSC), coupled with cataclastic and plastic deformation, plays a significant part in sedimentary and fault rock deformation in the upper crust (Ramsay 1967). This is a mechanism of a slow aseismic compaction and porosity reduction whereby stress-enhanced chemical potential at the contact sites of mineral grains results in local supersaturation of the adjacent fluid, diffusion of the solutes out of the high concentration areas and precipitation of the material on the grain faces with smaller chemical potential (Weyl 1959; Paterson 1973; Rutter 1976). According to this definition, a distinction can be made between reaction-kinetics-controlled PSC, where the rate of deformation is limited by the dissolution or precipitation of the material, and diffusion-controlled PSC, where this rate is limited by solute diffusion along the grain contacts (Raj 1982).

The displacement rate of a piston ( $\dot{\gamma}$ ) indenting a mineral by PSC is deduced from theoretical laws (Raj 1982; Rutter 1983) for these two types of PSC. For the diffusion-controlled case, the relationship is:

$$\dot{\gamma} \propto \frac{Dcw}{d^2} \quad (1)$$

where  $c$  is the mineral solubility *at stressed state*,  $w$  the thickness of the water film under the indenter,  $D$  the diffusivity of rate limiting ion and  $d$  the indenter diameter. Here,

$$c = c_0 e^{\frac{\Delta\mu}{RT}} \quad (2)$$

where  $c_0$  is the mineral solubility at zero stress,  $R$  the gas constant,  $T$  the temperature and  $\Delta\mu$  the difference in chemical potential between the dissolution and precipitation zones (proportional to the applied normal stress  $\sigma_n$ ).

At low  $\Delta\mu$  (if  $\sigma_n < 30$  MPa (Rutter 1976)) an approximation may be used to obtain the relation derived by Gratier (1993):

$$\dot{\gamma} \propto \frac{Dc_0 w \Delta\mu}{RTd^2} \quad (3)$$

For the kinetic-controlled case, the relationship is:

$$\dot{\gamma} \propto k \frac{c - c_0}{c_0} \quad (4)$$

or expressed more simply:



$$\dot{\gamma} \propto kc \quad (5)$$

Here  $\frac{c-c_0}{c_0}$  is the saturation state of the solution and  $k$  the reaction rate constant of the interfacial reaction (dissolution or precipitation). For the precise calculations it should borne in mind that this constant is temperature-dependent.

Using relation (2) at  $\sigma_n < 30$  MPa, the relation derived by Gratier (1993) for mineral indentation by kinetic-controlled PSC is obtained, namely:

$$\dot{\gamma} \propto \frac{kc_0\Delta\mu}{RT} \quad (6)$$

However, relation (4) is based on the approximation that the rate of interfacial reaction is proportional to the saturation state of the adjacent solution. This is not always true. In the general case, this rate (and thus the rate of mineral indentation by kinetic-controlled PSC) is in power relation with the saturation state (Morse & Arvidson 2002):

$$\dot{\gamma} \propto k\left(\frac{c-c_0}{c_0}\right)^n \quad (7)$$

At low applied stress, a relationship similar to that of de Meer & Spiers (1999) can be derived from (7):

$$\dot{\gamma} \propto kc_0\left(\frac{\Delta\mu}{RT}\right)^n \quad (8)$$

Here  $n$  is the empirical reaction order that is different for different minerals. Moreover, it is different for different solution compositions and usually different for dissolution and precipitation processes (Morse & Arvidson 2002). For calcite in pure water,  $n$  was found to be equal to 1 for dissolution (Plummer et al. 1978) and 2 for precipitation (Reddy & Wang 1980).

Generally, all of the preceding means that the relationship between the rate of mineral indentation by PSC and the value of the difference in chemical potential between the dissolution and precipitation zones (i.e. the value of applied normal stress  $\sigma_n$ ) is sophisticated and depends on many factors. Care should be taken when using this parameter to determine whether kinetics or diffusion-controlled PSC takes place in an experiment. On the other hand, equations (1) and (5) show, that if the process of crystal indentation is diffusion-controlled, the rate of indenter displacement is inversely proportional to the square of the indenter

diameter, and in the case of kinetic control the indenter diameter has no influence on this rate. The relationship between indenter diameter and indentation rate seems to be a more reliable parameter on which to base conclusions concerning the controlling mechanism of PSC.

Two types of laboratory experiment have been conducted previously to investigate PSC. In the single contact experiments, the crystal surface is indented by a piston or another crystal (Tada & Siever 1986; Gratier 1993; Dysthe et al. 2003). This type of experiment is conducted in order to observe the deformation process precisely controlling the applied normal stress, the contact surface area and the displacement of the indenter. These experiments represent a useful tool for validating existing theoretical pressure solution models (Dysthe et al. 2003). Unfortunately, for low-solubility minerals, such as calcite or quartz, the rate of single contact deformation is too slow. In this case, the laboratory experiment must last several months or the displacement recording system must be extremely sensitive. This is why a second experimental approach is used for these minerals. This consists of powder compaction, i.e. multiplying the number of grain contacts to increase the bulk deformation rate (De Meer & Spiers 1997; Zahid et al. 2001; Zang et al. 2002). However, the interpretation of the results obtained is ambiguous as other deformation processes (grain sliding, subcritical crack growth) can occur in addition to PSC (Zang et al. 2002).

Contrary to the significant amount of theoretical and experimental studies of cataclastic and plastic calcite deformation, the PSC of calcite has not previously been studied in great detail in spite of its importance in natural rock deformation processes. The main reason for this situation is the low solubility of calcite, which makes it difficult to investigate its PSC in laboratory conditions. However, a limited number of pressure solution compaction experiments using calcite powder have been performed. Baker et al. (1980) studied compaction of deep-sea carbonate Iceland spar and reagent-grade calcite powder at 35-100 MPa and 22-180°C. The duration of experiments varied from 21 to 240 hours. After 240 hours of compaction, a porosity reduction of 9.9% was obtained. Unfortunately, there is no clear evidence in these experiments that cataclastic and plastic deformation do not make a significant contribution to the porosity reduction value obtained. Recently, Zang et al. (2002) compacted fine-grained calcite powders at ambient temperature. The compaction experiments were performed in drained conditions with a saturated calcite solution, applying a uniaxial effective stress of 1-4 MPa. All samples were initially precompact at 8 MPa to minimize the contribution of grain sliding and reorientation to subsequent wet deformation. The absence



of brittle deformation during the experiment was proven by the absence of recorded acoustic emissions. However, a mechanism of subcritical crack growth was considered to be a relevant deformation process. Dry experiments and experiments with inert fluid did not show any significant deformation. Deformation of the wet samples reached 1.1% maximum strain after 20 days of compaction. The compaction rate decreased with increasing strain, increasing grain size and decreasing applied stress. On the basis of these data, it was concluded that reaction kinetic-controlled pressure solution creep and possibly subcritical crack growth are the dominant deformation mechanisms. To our knowledge, no single contact PSC experiments have been performed to this day because of the very slow rate of calcite single crystal deformation. There are at least three different approaches described below to resolve this problem: modifying the fluid chemistry, inducing microcracks, and increasing the sensitivity of the deformation measurement device.

### 1.1 Effect of fluid chemistry

The nature of the fluid is an important parameter for the rate of PSC. Above all, it is obvious that the rate of deformation depends on the solvent capacity of the fluid, i.e. it is proportional to the solubility of the mineral in the fluid. For example, Pharr & Ashby (1983) studied the rate of pressure solution deformation of pre-compressed potassium chloride and sucrose powders in methanol/water solutions. They found that the extent of deformation enhancement is a linear function of the solubility of the solid in the pore fluid. Gratier & Guiguet (1986) used a solution of NaOH to increase the deformation rate of quartz, starting from the idea that alkalinity enhances its solubility as well as its dissolution and growth kinetics. Moreover, the chemistry of the fluid can influence the rate of pressure solution deformation by phenomena such as adsorption of fluid components and complex formation. Skvortsova et al. (1994) investigated the effect of adding small quantities of dimethylaniline (DMA) on the rate of deformation of halite by PSC. They found that DMA forms complexes with salt and adsorbs on the salt crystal surfaces, resulting in a change from a diffusion-controlled to a reaction-controlled mechanism. This transition is accompanied by a sharp decrease in deformation rate. In addition, Zang et al. (2002) found that calcite powder PSC slows down significantly if a small quantity of magnesium ions is added to the pore fluid. The reason for this effect is the adsorption of magnesium ions on the calcite crystal surfaces, which inhibits further calcite crystallization.

The rate of calcite deformation by PSC can also be enhanced by changing the fluid chemistry. As calcite is a weak base, its solubility is increased in acid solutions. In particular, in weak acid solutions, a dynamic chemical equilibrium takes place so that calcite can not only be dissolved in the solutions, but *also precipitate* if the solution is supersaturated. This is not the case for a total dissolution reaction, as for example when calcite dissolves in HCl. A well-known natural example of this dynamic equilibrium is the dissolution of calcite in a solution saturated in carbon dioxide:



The rate of mineral deformation by PSC is proportional to its solubility; consequently the rate of calcite deformation by PSC should be enhanced in a weak acid solution saturated by calcite.

### 1.2 Effect of microcracks

Gratier et al. (1999) have shown in experiments of halite indentation by diffusion controlled PSC, that if the applied stress is high enough to form microcracks on the mineral surface under the indenter, the rate of deformation enhances dramatically. The reason for this effect is that the kinetics of diffusion along a trapped fluid phase under the indenter could be one order of magnitude less than in bulk fluid (Dysthe et al. 2003; Alcantar et al. 2003). If there is no microcrack under the indenter, the indentation rate is inversely proportional to the square of the indenter diameter. However, in the presence of microcracks, faster diffusion out of the contact occurs in the free fluid that fills the microcracks. Consequently, in this case the rate of mineral indentation is not limited by the diameter of the indenter, but by the distance between two adjacent microcracks. It should be noted that calcite is a brittle mineral and the formation of microcracks on its surface under the indenter seems plausible.

### 1.3 Increase of the recording sensitivity

Another possibility for carrying out a single-contact PSC experiment with calcite is to increase the sensitivity of the displacement recording system. Dysthe et al. (2002b, 2003) developed a capacitance dilatometer specially designed for single-contact pressure solution experiments. The sensitivity of this device is about  $10^{-9}$  m. Halite monocrystals were tested using the dilatometer and showed a creep rate of about  $2 \times 10^{-6} - 10^{-8}$  m/day under an applied stress of 4 MPa (Dysthe et al. 2003).



In this contribution, two types of single-contact PSC experiments with calcite monocrystals are described. The three above-mentioned ways of activating PSC on calcite crystals were successfully used in this study. The interpretation of the results obtained provides new constraints for understanding the mechanism of PSC on calcite deformation.

## 2. Experimental methods

### 2.1 PSC indenter experiments with ex-situ deformation measurement

With the simple indenter technique described in detail by Gratier (1993), calcite monocrystals were indented at 40°C using ceramic indenters under stresses in the 50-200 MPa range for six weeks in a saturated solution of calcite and in a calcite-saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Figure 1a).

Natural calcite crystals (from Sweetwater Mine, Reynolds Country, Missouri, USA, delivered by Ward's Natural Science Establishment Inc., Rochester, NY, USA) were cleaved and then polished (1200 to 4000 mesh grinding paper and DP-mol cloth with 1 micron diamond suspension, all from Struers A/S, Rodovre, Denmark). The surfaces were cleaned with water. The aqueous solutions were checked to ensure that they wetted the crystals when the experiments were started. For some experiments without water, the calcite crystals were dried with nitrogen.

The saturated solution of calcite was prepared by adding several grams of  $\text{CaCO}_3$  powder to 100 ml of distilled water boiled for 15 minutes before solution preparation in order to eliminate any traces of  $\text{CO}_2$ , and heated to 30°C, shaking once per day for several days. The aqueous calcite saturated solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  was prepared by adding 10 g of  $\text{CaCO}_3$  to 100 ml of a 5% solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in distilled water and heating to 60°C, shaking once per day for several days. Before starting the experiments, the solutions were kept at 40°C (temperature of the experiments) for two days.

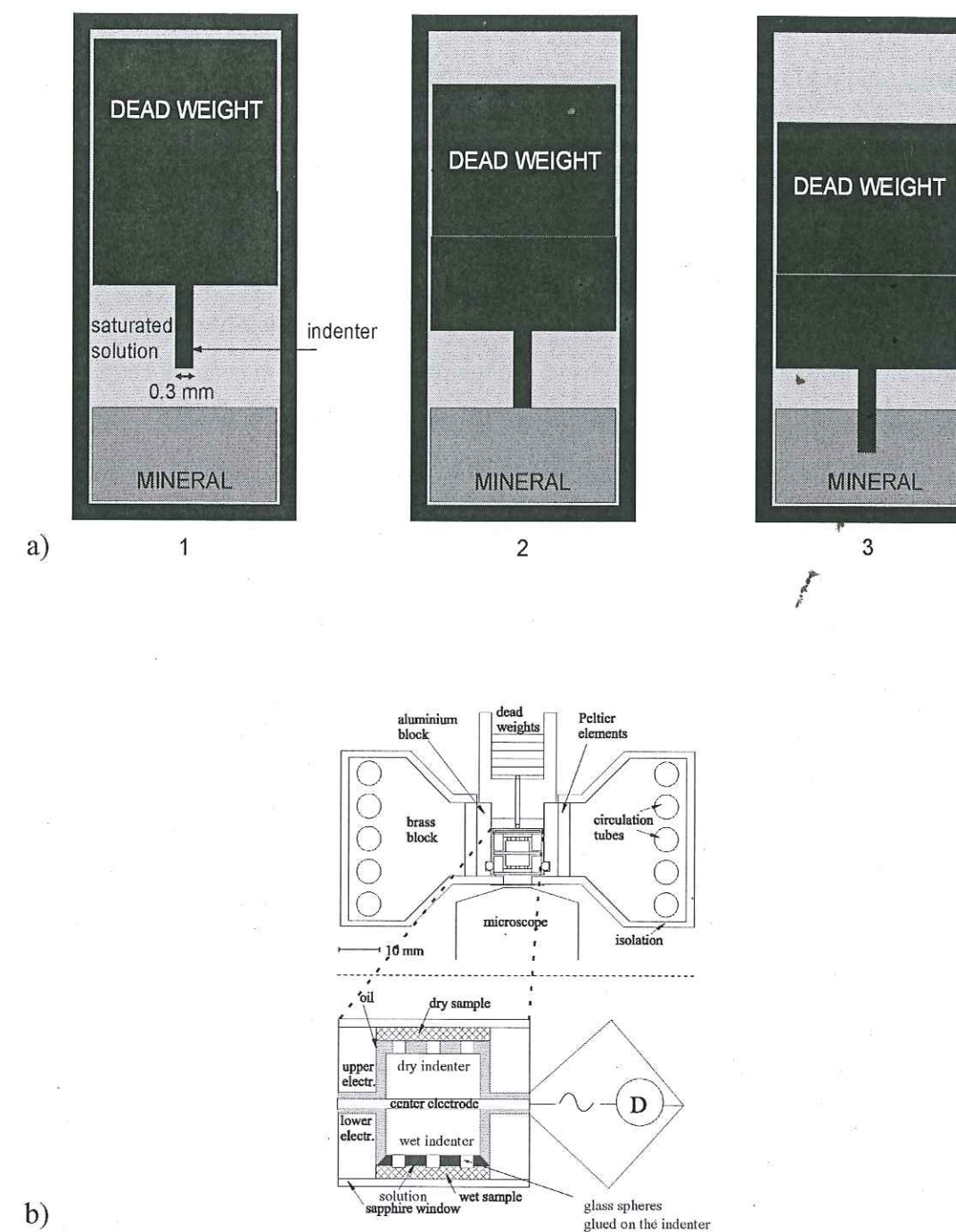


Figure 1. (a) PSC indenter experiments with ex-situ deformation measurement. First stage: equilibrium between calcite crystal and its saturated solution. Second stage: the indenter is placed on the mineral surface and vertical stress is applied through a dead-weight. Third stage: slow creep of the indenter downwards into the crystal. The deformation is analyzed ex-situ by measuring the depth of the imprint. (b) High-resolution PSC experiments with continuous displacement recording through a double capacitance device. The device consists of two nominally identical capacitances, indenters and samples, one wet and one dry. This symmetrical design serves to eliminate all effects except those caused by differences on the two sides (presence/absence of water). The temperature is control by thermostatically-regulated water flowing through brass tubes spiraling down the external part of the instrument. The electronic circuit is a specialized lock-in amplifier built in-house. The technique allows displacement to be measured accurately with a long-term resolution of 2 nm.



Each deformation cell consists of a Plexiglas tube with a diameter of several centimetres, and a Plexiglas bottom. The ceramic indenters 300  $\mu\text{m}$  wide and of various lengths (see Table 1) are mounted under a free-moving Teflon piston and put in contact with calcite monocrystals immersed in a saturated solution. Dead-weights placed on the piston maintain a constant stress on the samples. The value of the dead-weight is calculated for each indenter in order to impose the desired stress (Table 1). Liquid paraffin is added on the top of each cell to prevent evaporation of the fluid. The cells are placed in a furnace at constant temperature. After six weeks, the depths of the resulting holes are measured. Experimental conditions (stress, length of indenter, nature of fluid) for different deformation cells, together with the depth of the holes obtained are presented in Table 1. The indenter lengths are different for each indenter (from 300 to 740  $\mu\text{m}$ ), but the diffusion distance of solutes under the indenter is always the same because of the same indenter widths (300  $\mu\text{m}$ ).

### 2.2 High resolution PSC experiments with continuous deformation recording

Experiments were conducted using the differential dilatometer described in Dysthe et al. (2002b, 2003), which allows displacement to be measured accurately with a long-term resolution of 2 nm (Figure 1b). The device consists of two nominally identical capacitances, indenters and samples, one wet and one dry. This symmetrical design serves to eliminate all effects except those caused by differences on the two sides (presence/absence of water). The temperature is controlled by thermostatically-regulated water flowing through brass tubes spiraling down the external part of the instrument. The electronic circuit is a specialized lock-in amplifier built in-house and based on that of Jones (1988).

About 20-30 spheres with diameters ranging from 250 to 300  $\mu\text{m}$  were glued along the edge of a cylindrical glass support. This kind of indenter geometry provides good mechanical stability during the experiment. As the experiment goes on, the spheres penetrate into the calcite crystal. The contact surface area between the indenter and the crystal gradually increases, resulting in a progressive decrease in stress.

The samples and solutions were prepared as described for the long-term calcite monocrystal indentation experiments.

Table 2 shows the experimental conditions for these experiments. All experiments were run at stabilized room temperature. The temperature was controlled with circulating water from a thermally-controlled bath, with fluctuations of about  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , that are larger than that described in Dysthe et al. (2003) for pressure solution on halite. Because the solubility of calcite is lower than halite and not very dependent on temperature (0.07% change with  $0.1^\circ\text{C}$  temperature change) the calcite experiments are not as sensitive to temperature fluctuations as the halite experiments.

From time to time the electrical noise in the environment of the instrument causes short fluctuations in the measured indentation. These fluctuations make quantitative interpretation difficult for some parts of the experimental curves.

## 3. Results

### 3.1 PSC indenter experiments with ex-situ deformation measurement

Figure 2 shows a typical hole obtained after calcite monocrystal indentation. The depth of holes was measured after the experiments using a microscope with a resolution of 3 microns. The results are presented in Table 1. This table shows that none of the dry experiments (experiments Nos. 8, 9, 28, and 29) show any trace of deformation even under a maximum stress of 200 MPa. The experiments conducted with saturated calcite solution also usually do not show any deformation or show imprints of no more than 5  $\mu\text{m}$  depth after six weeks (experiments Nos. 1, 3, 4, 6, 7, 11-13, 15-20). Only in two cases have depths greater than 5  $\mu\text{m}$  been observed (experiments 10 and 16). Therefore, it may be concluded that, under these conditions, there is no significant calcite deformation if saturated calcite solution is used as a fluid.

On the other hand, the experiments conducted in a calcite-saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  show significant deformation (Table 1, experiments Nos. 21-24, 26, 27, 30-35, 37-38, 40). Moreover, these data indicate a correlation between the depth of the hole and the applied stress (Figure 3).



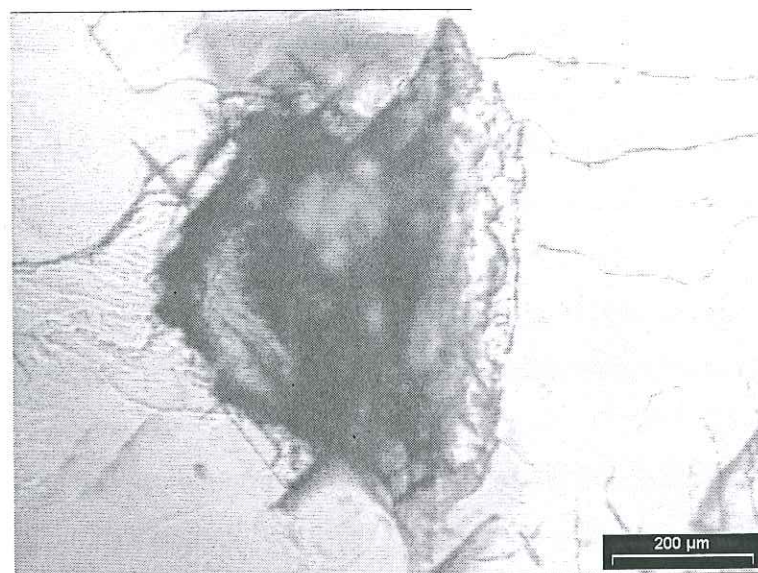


Figure 2. Typical hole in a calcite monocrystal obtained after six weeks of indentation. The form of the hole close to a parallelepiped represents the form of the indenter. The depth of each hole is measured by microscope at the end of the experiment.

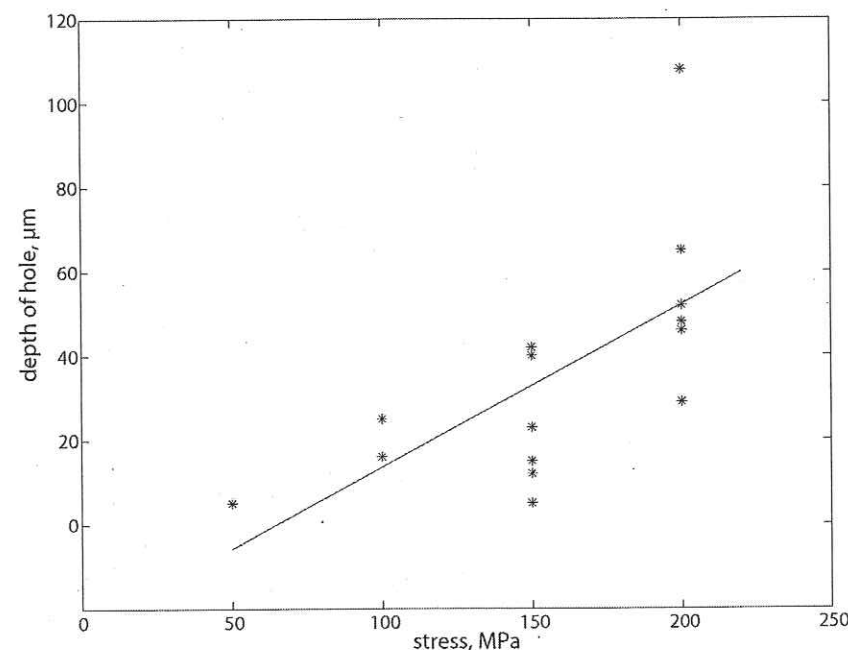


Figure 3. Relationship between depth of hole and applied stress in the long-term indentation experiments conducted in a calcite-saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . The straight line represents a guide for the eye.

### 3.2 High resolution PSC experiments with continuous displacement recording

#### Experimental data

Figure 4 shows the results of the first PSC experiment with the double capacitance dilatometer. During this experiment the load was varied as shown in Figure 4a. In this experiment the vertical displacement of the indenter is recorded continuously. This

displacement corresponds to the indentation of the glass spheres in the calcite crystal. The temperature during the experiment is shown on Figure 4b.

Figures 4a, b show that differential measurement makes the double capacitance insensitive to temperature fluctuations of the order of  $0.1^\circ\text{C}$ . The disturbances in the indentation curve during the first five hours of the experiment arise from the failure of the temperature control system (see Figure 4b).

Figure 4a shows that there are large short-term fluctuations in the measured indentation. These are caused by electrical noise in the environment of the instrument. It is, however, possible to separate the rapid jumps due to noise from the slowly varying capacitance due to indentation by PSC.

Table 3 shows the indentation rates obtained by linear regression to the noise-free periods of the indentation curve shown in Figure 4a. The rate varies from 6 to 47 nm/h. It is believed that these variations represent the changes in stress under the indenter and the dissolution of minor asperities of calcite. However, the most important result of this experiment is the possibility of measuring the rate of calcite deformation with a resolution never reached before and to obtain relevant indentation rates.



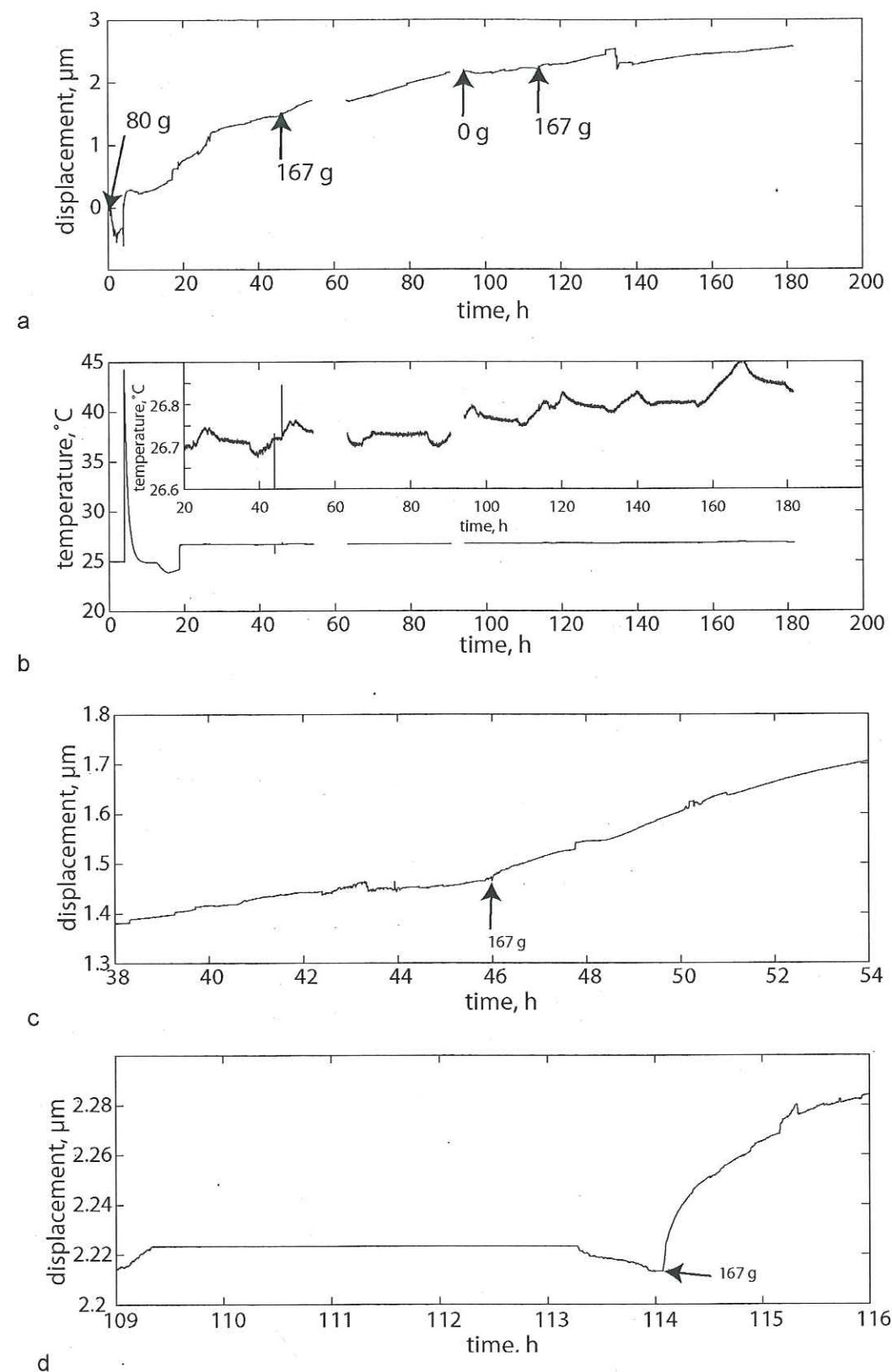


Figure 4. Experimental results of the first high-resolution pressure solution creep experiment. (a) Indentation curve. The dead-weight was changed several times in the course of the experiment as shown on the figure. (b) Temperature during the experiment. (c, d) Zooms on the creep curve.

As illustrated in Figure 4c, an increase in dead-weight by a factor of 2.1 (from 80 to 167 grams) has an immediate effect on the deformation rate which increases by a factor of 2.7 (from 11 nm/h in the interval 38-46 h to 30 nm/h in the interval 46-54 h). Figure 4d also shows that if the dead-weight is removed, the indentation process stops completely. The electrical disturbances make it difficult to view this effect clearly throughout the whole stress-free period. Nevertheless, the moderately long interval without electrical disturbances and without any movement of the indenter can be distinguished in Figure 4d (Table 3, interval 109.5-113.3 h). The indentation process starts again with the same rate as soon as the dead-weight is replaced in its original position (Table 3, intervals 79-89 and 122-128 h).

The results of the second experiment are shown in Figure 5a. The only difference from the first experiment is a new indenter with a different number of spheres touching the crystal surface. Figure 5b shows the temperature of the experiment.

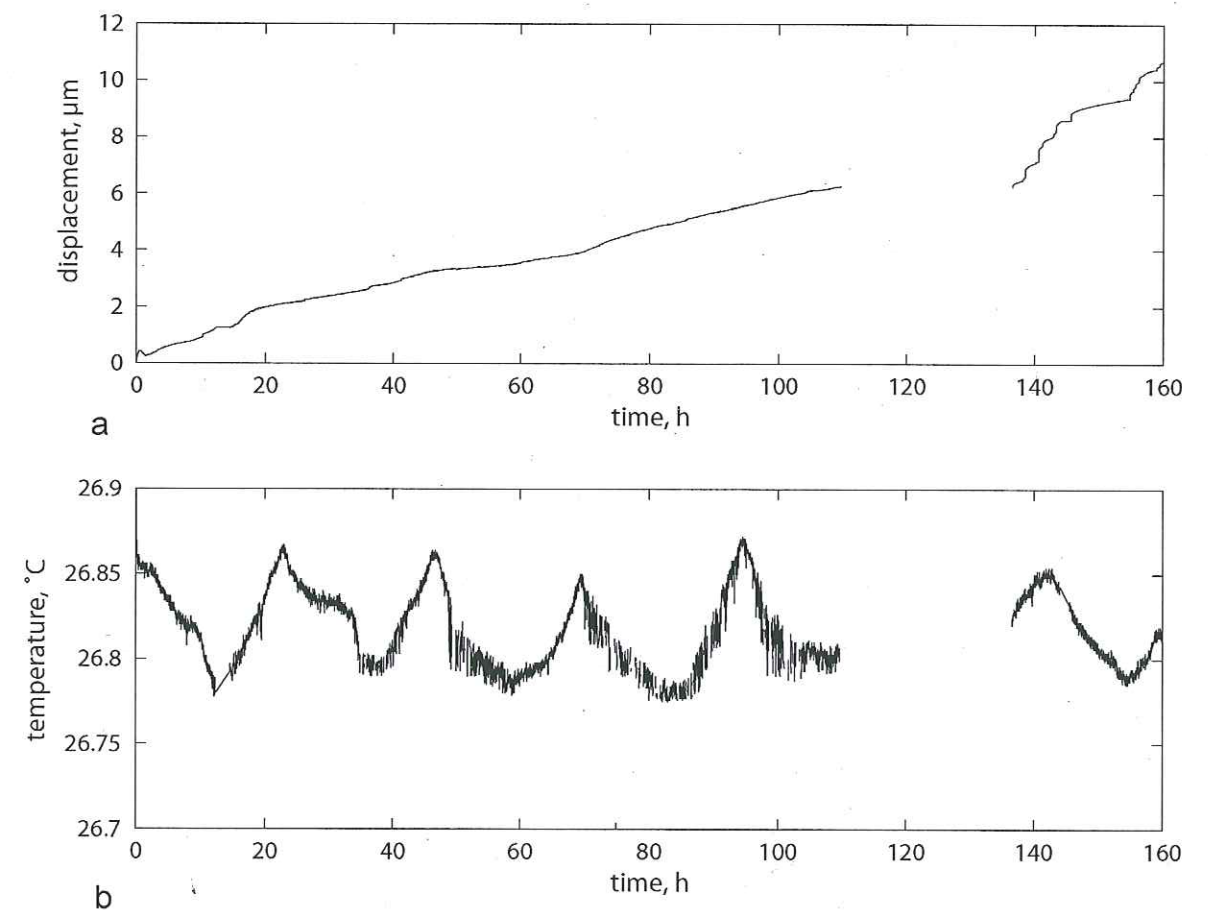


Figure 5. Experimental results of the second high-resolution pressure solution experiment. (a) Indentation curve. (b) Temperature during the experiment.



The rates of indentation in the noise-free parts of the signal are 48 and 56 nm/h at the beginning and end of the experiment respectively.

Figure 6a shows the results of calcite dry indentation. The indentation curve only shows some electrically-induced fluctuations between 0 and 200 nm, which are 10-15 times less than the deformation values obtained in the wet experiments for the same period of time.

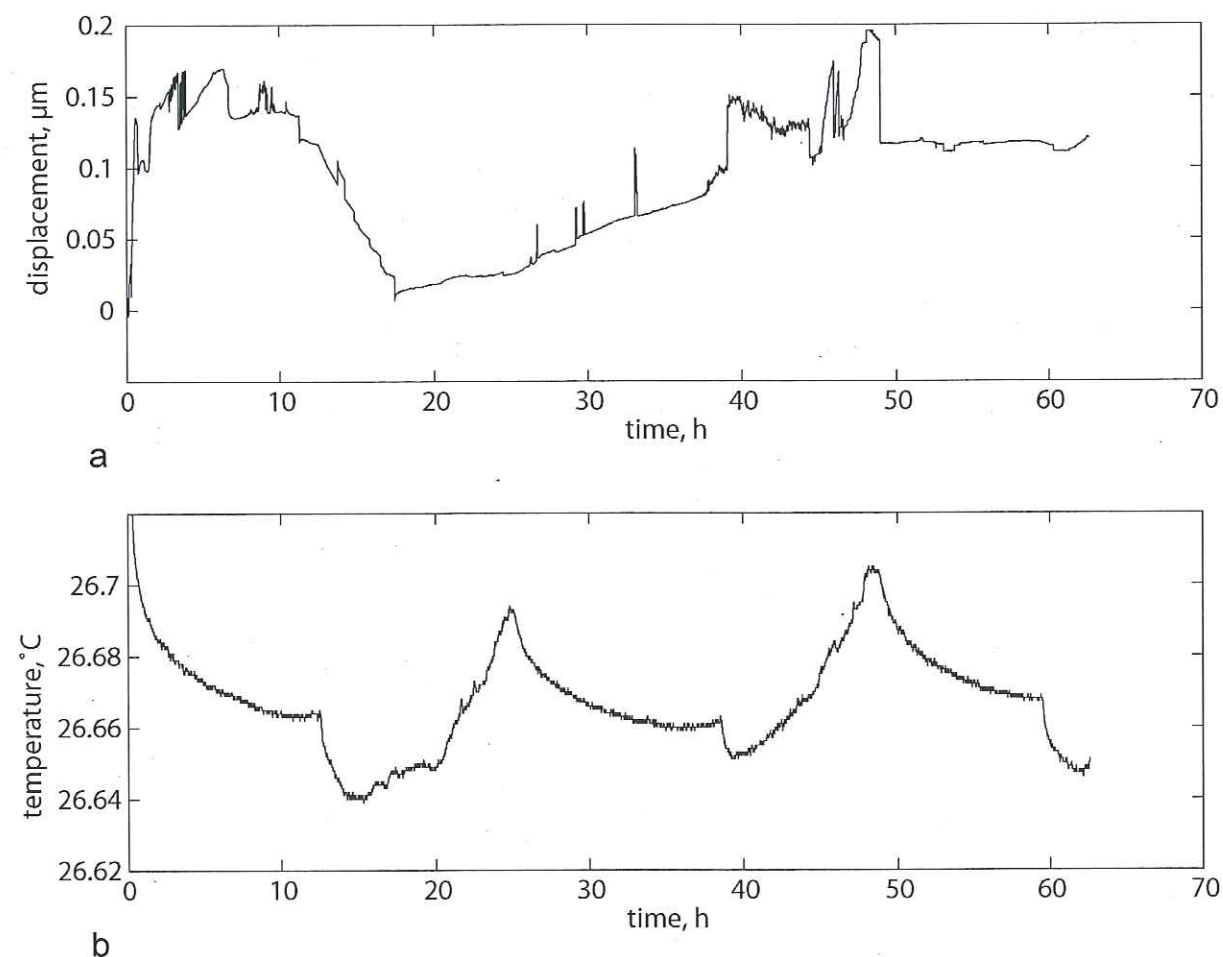


Figure 6. Experimental results of the third (dry) high-resolution pressure solution experiment. (a) Indentation curve. (b) Temperature during the experiment.

#### Profiles of indented regions

The sample surfaces with indented regions are imaged by white light interferometer (WLI) microscopy (Wyko 2000 Surface Profiler from Veeco). The profiler is a microscope with a reference arm creating interference fringes with maximum intensity at equal optical path lengths of the imaging beam and reference beam. By vertical movement of the sample and simultaneous image capturing the interference intensity envelope and thus the relative

height of the imaged surface at each pixel is determined with a resolution of 3 nm. The horizontal resolution depends on the lens used and with the highest magnification it is at the diffraction limit of about 0.5  $\mu\text{m}$ .

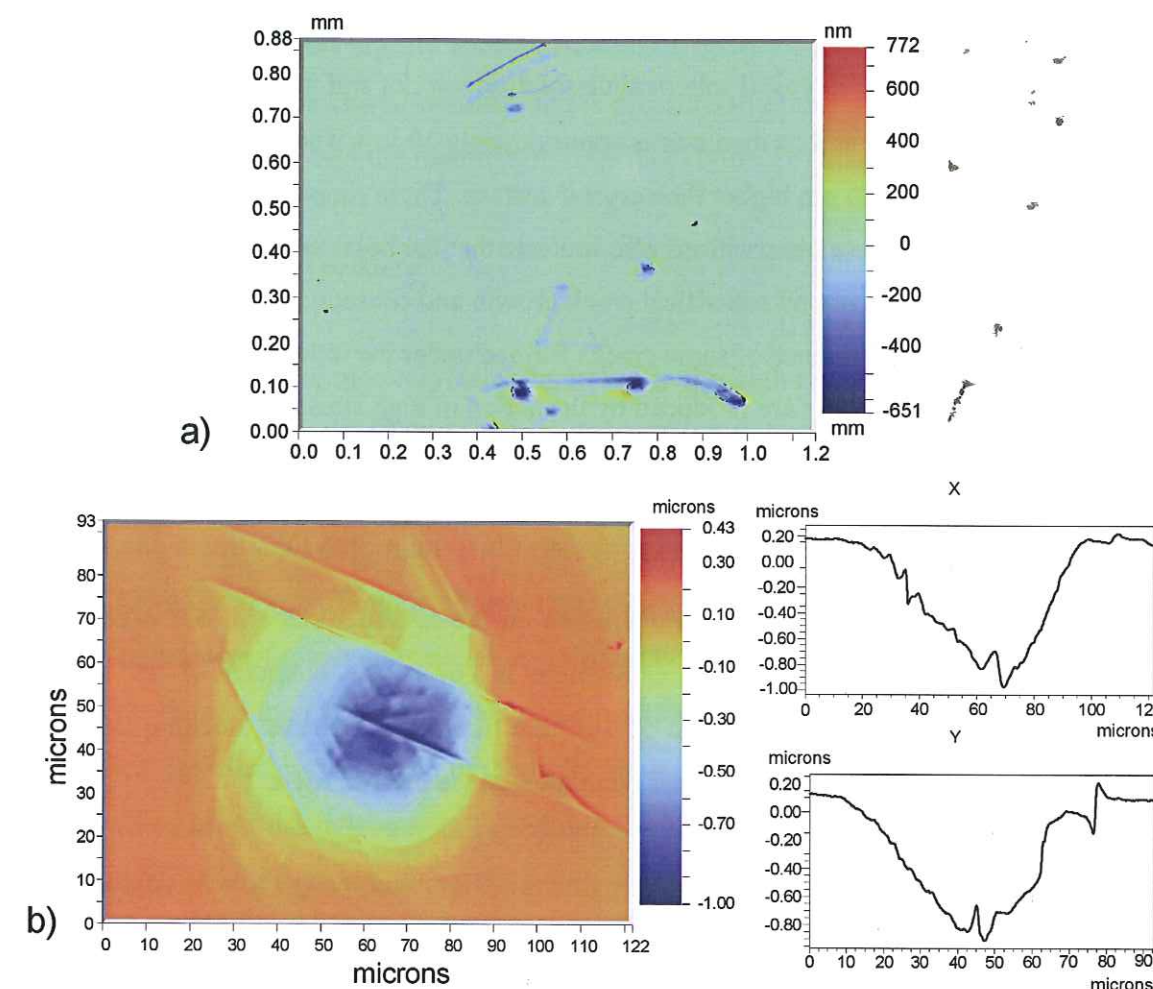


Figure 7. White light interferometry image of the indented surface of a calcite monocystal from the first high-resolution pressure solution creep experiment. (a) Spherical imprints of the indenter and some scratches produced by the horizontal movement of the indenter. (b) Typical imprint of a sphere on the calcite surface and its cross-sections, which can be used to determine the depth of the imprint and also shows the rims of calcite precipitation near the edge of the indentation.

The calcite crystal used in the first experiment was examined using this method. Figure 7a shows the indented part of a crystal surface. This image shows the spherical imprints of the indenter and some scratches produced by the horizontal movement of the indenter. The depth of the holes is about 0.65  $\mu\text{m}$  and that of the scratches is less than 0.30  $\mu\text{m}$ . These observations show that the change in dead-weight during the experiment causes



minor displacement of the indenter accompanied by surface scratching. When the spheres are placed under stress again, they restart crystal indentation until a new change in dead-weight. This is the reason for the moderate depth of the holes measured by WLI, comparable to the values of deformation obtained in the experiment.

Figure 7b presents a typical spherical dissolution imprint and its 2D profile. The depth of the hole is about 1  $\mu\text{m}$  and its diameter is approximately 50  $\mu\text{m}$ . The hole is surrounded by rings, which are about 200 nm higher than crystal surface. These rings represent the recrystallized calcite. These observations also indicate that the holes are produced by the dissolution of calcite and not by subcritical crack growth and consequent brittle deformation. These figures also give evidence of some cracks formed under the indenter along the calcite cleavage planes. These cracks are produced by the action of high stress on the brittle mineral.

#### *Stress estimation*

For further calculations, the stress applied on the crystal surface in our experiments, should be estimated. Given that the dead-weight is 167 g, the diameter of the spherical imprints on the crystal surface is about 50  $\mu\text{m}$ , the number of spheres touching the crystal surface is of the order of 10, and the stress could be assessed at 100 MPa.

## **4. Discussion**

### **4.1 Dominant deformation mechanism**

#### *PSC indenter experiments with ex-situ deformation measurement*

The absence of any imprints on the crystal surface in the dry experiments strongly suggests that there is no plastic deformation of the crystals and that the dominant mechanism is water-assisted deformation. The presence of dissolution imprints suggests that PSC is the main deformation mechanism.

#### *High resolution PSC experiments with continuous deformation recording*

The deformation process stops in the absence of dead-weight, i.e. when no more stress is applied to the crystal surface. This fact indicates that, in the experiments conducted, deformation is effectively being measured and not electrical fluctuations. The spherical imprints of the indenters on the crystal surface (Figure 7) indicate that the deformation measured is the deformation of the crystal surface itself and not of parts of the experimental device. The absence of any significant deformation in the dry experiments strongly indicates that the dominant mechanism of deformation is pressure solution. The presence of recrystallized calcite around the indentation imprint (Figure 7b) also confirms this conclusion.

### **4.2 Rate limiting process**

The rate of calcite monocrystal indentation in the high resolution PSC experiments is about 1  $\mu\text{m/day}$  for a stress of 100 MPa (see Table 2 and the results of the second experiment). On the other hand, the experiments with ex-situ deformation measurements did not show any significant deformation after 42 days of indentation, even under a maximum stress of 200 MPa. The difference between these two types of experiment is the length of the diffusion path under the indenter which is 6 times shorter in the high resolution PSC experiments than in the experiments with ex-situ deformation measurement (the diameter of the spherical imprint on the crystal of the high resolution experiment is 50  $\mu\text{m}$  compared to the 300  $\mu\text{m}$  width of the indenters in experiments with ex-situ deformation measurement). Given that the rate of crystal indentation is independent of indenter diameter in the case of kinetic-controlled PSC (equation 4) and inversely proportional to the square of the indenter diameter in the case of diffusion-controlled PSC (equation 3), it could be suggested that diffusion is the limiting step in our experiments. To test this assumption, the rate of crystal indentation in the experiments with ex-situ deformation measurement should be calculated for the diffusion-controlled case on the basis of the rate in the high resolution experiments. Starting from the difference in the length of diffusion paths, it is easy to see that this rate should be about 0.03  $\mu\text{m/day}$  multiplied by a factor that represents the difference in the stress in these two experiments. This means that the final deformation after the end of the experiment (42 days) should be no more than several microns. This value is in good agreement with the experimental result – the absence of any measurable deformation after the end of the experiment. Thus it may be concluded that calcite indentation by PSC under our experimental conditions is limited by the diffusion of solutes under the indenter.



The diffusion control of calcite PSC in our experiments is a crucial difference between our results and those of Zang et al. (2002). The plausible explanation of this difference is the indenter technique used here compared to the powder compaction method. Because of the very slow rate of calcite deformation by PSC, the maximum value of powder compaction obtained was only 1.2%. This means that the contact interface areas between two adjacent grains stay very small and irregular throughout the experiment. Therefore, the diffusion distances in this experiment are always extremely short. This may be the reason for kinetic control operating in the calcite powder compaction experiments. On the other hand, in the indentation experiments, significantly larger diameters of indenter impose a longer diffusion path, and the process is thus diffusion controlled.

#### 4.3 Effect of the mineral solubility

The experiments with ex-situ deformation measurement with a saturated aqueous solution of calcite do not show any significant deformation. On the other hand, in the experiments conducted in a calcite-saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , deformation of several tens of microns can be observed (Table 1). The reason for this change is the effect of ammonium chloride as a weak acid on the solubility of calcite. Solutions of weak acids should increase the rate of calcite deformation by PSC. For example, in an aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturated by calcite there is a dynamic equilibrium:



The chemical potential of the  $\text{CaCO}_3$  surface under the indenter is higher than that of the free surface. Therefore, in this region, the equilibrium is displaced to the right hand side of equation (10) and dissolution of calcite takes place. This additional quantity of dissolved calcite diffuses to the free surface, where the concentration of dissolved calcite is lower, and precipitates there. The solubility of calcite in a 5% solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  is about 0.5 g/l (Lafauchaux 1974), that is 30 times higher than in pure water. This means that in this solution the final depth of the holes obtained after the end of experiment should be 30 times higher than in the case of pure calcite solution. Based on the depth value of several microns in the case of pure calcite solution (see calculations in previous section), the depth of holes in the presence of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  may be estimated to be several tens of microns. This value is in agreement with the experimental results.

#### 4.4 Effect of stress

##### *PSC indenter experiments with ex-situ deformation measurement*

Unfortunately, the scatter of the data (Figure 3) makes it impossible to obtain a good approximation of this correlation by any simple function. It may be only noted that enhancement of the applied stress increases the rate of mineral indentation by PSC.

##### *High resolution PSC experiments with continuous deformation recording*

Figure 7a shows that the change in dead-weight during the experiment causes some minor horizontal displacement of the indenter. When the spheres are under stress again, they restart crystal indentation until a new change in dead-weight. During the first minutes of indentation, the contact area between the spheres and the surface is extremely small because of the small irregularities that are present even on a very well polished surface; therefore the spheres apply an excessively high stress on new areas of the crystal surface. As a consequence, a dramatic increase in deformation rate should be detected during the first minutes after the change in dead-weight. This effect is clearly seen on the experimental curve when the dead-weight changes from 0 to 167 g at  $t=144\text{h}$  (Figure 4d). On the other hand, this is not the case when the dead-weight changes from 80 to 167 g at  $t=46\text{h}$  (Fig 4c). Therefore, it may be concluded that, in this second example, the indenter did not move horizontally during the change in dead-weight and that each sphere stayed in its initial hole.

An increase in dead-weight by a factor of 2.1 has an immediate effect on the rate of deformation which increases by a factor of 2.7 (Figure 4c). It can thus be concluded that, in our experiment, the rate of mineral deformation is almost directly proportional to the applied stress.

#### 4.5 Comparison with PSC on halite

##### *PSC indenter experiments with ex-situ deformation measurement*

The experiments with a saturated solution of calcite in 5% solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  show indentation rates of about  $1\text{ }\mu\text{m/day}$  (Table 1). This value is the same as in the experiments of



Gratier (1993), where the rate of halite monocrystal deformation in the same type of experiments with diffusion control was found to be about 1  $\mu\text{m}/\text{day}$  at the applied stress of about 50 MPa and with an indenter diameter of 200  $\mu\text{m}$ . Given that the solubility of calcite in a  $\text{NH}_4\text{Cl}$  solution is 700 times lower than that of halite, that the rate of calcite indentation should also be slowed down by a factor of 2 compared to halite because of the difference in the indenter diameters (300  $\mu\text{m}$  in calcite experiments and 200  $\mu\text{m}$  in halite ones), and that this rate should be enhanced several times because of the higher applied stress used in our experiments (the rate of mineral deformation by diffusion-controlled pressure solution is proportional to the applied stress in the case of moderate stress and in exponential proportion to the stress if the stress is high), it can be estimated that calcite deforms two orders of magnitude faster than it should when considering the difference in solubility between calcite and halite.

#### *High resolution PSC experiments with continuous deformation recording*

The observed rate of calcite indentation is of the order of several tens of nm per hour (see Table 3). It should be noted that this rate does not change significantly during the experiment. This is an important difference between our results and those described in Dysthe et al. (2003) for similar experiments with halite single crystals with diffusion control, where the indentation rate varies by several orders of magnitude throughout the experiment: from 2  $\mu\text{m}/\text{h}$  at the start, when stress is imposed, to 2 nm/h after several days. However, on most of the calcite indentation curve (from 10 to 100 h) the indentation rate falls in the range between 27 and 180 nm/h (Table 2). These data show that calcite deforms only 5 to 10 times slower than halite, whereas its solubility is 20 000 times lower.

For our experiments, the stress may be estimated at 100 MPa. This stress is 25 times higher than that used in the halite experiments. This difference enhances the rate of mineral indentation by two orders of magnitude. In addition, the difference in the lengths of diffusion paths (50  $\mu\text{m}$  in our experiments compared to 30  $\mu\text{m}$  in the halite indentation experiments) slows down this rate by a factor of 2.5. However, even with these explanations, the rate of calcite deformation remains two orders of magnitude higher than it should be if compared with halite when considering the difference in solubility.

#### *Comparison of the two kinds of experiments*

If this method is used to compare the results of Gratier (1993) and Dysthe et al. (2002b, 2003) for the rate of halite indentation, it would be found that these two rates are of the same order of magnitude provided that they are scaled with respect to the stress and the indenter diameter. On the other hand, for the two types of calcite experiments, the deformation rate is two orders of magnitude higher than it should be when compared with halite considering the difference in solubility. Consequently, there are some additional effects that may be responsible for the fast rates measured on calcite.

#### *4.6 Effect of the micro-cracks*

For an additional explanation, the structure of the crystal surface should be considered. It is known that in diffusion-controlled PSC, the presence of microcracks in the region of dissolution under the indenter dramatically enhances the rate of mineral indentation by a significant reduction in solute transport distances in the trapped fluid phase (Gratz 1991; den Brok 1998; Gratier et al. 1999). The reason for this effect might be related to the substantial difference in transport properties between the trapped fluid phase along the grain contact and the bulk fluid (Rutter 1976). Because of this, the diffusion flux in microcracks (bulk fluid) is much greater than along the trapped fluid phase. If the dissolution surface is cut by microcracks, the average diffusion distance in the trapped fluid phase is significantly reduced and the deformation rate is increased dramatically (den Brok 1998). This effect is believed to be critically important in our experiments, as a considerably high stress is applied on a brittle mineral. Cracks seen on the interferometry images of the indenter imprints in the high-resolution PSC experiments provide support for this assumption. The wide scatter of hole depths obtained in the same experimental conditions (Figure 3) also confirms the microcrack hypothesis. The microcrack structure is unique for each experiment, which is the reason for the significant dispersion of indentation rates. Precise understanding of this interface structure needs further investigation. At this stage, it can be said with assurance only that the calcite interface structure under the indenter is radically different compared to that of halite. This result indicates that great care must be taken in extrapolating the kinetic data of pressure solution creep obtained from one mineral to another.



## 5. Conclusion

This article reports on the first experimental study of calcite monocrystal deformation by the pressure-solution creep mechanism. Two types of experiments were performed.

- Calcite monocrystals were indented at 40°C using ceramic indenters under stress in the 50-200 MPa range in a saturated solution of calcite and in a calcite-saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . After six weeks of indentation the depths of the resulting holes were measured.
- Calcite monocrystals were indented by spheres under stresses in the 0-100 MPa range at room temperature in a saturated aqueous solution of calcite. The displacement of the indenter was recorded using a specially constructed differential dilatometer.
- Based on the microstructural studies of the crystal surface after the experiments and on the absence of any significant deformation in the dry test, it was concluded that the PSC is the dominant calcite deformation mechanism in our experiments.
- The rate of mineral deformation was found to be inversely proportional to the square of the indenter diameter, which means that the process is diffusion-controlled.
- When comparing the experiments with various calcite solubility (aqueous solution versus solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), the rate of calcite indentation was found to be proportional to its solubility.
- The rate of calcite deformation was found to be almost proportional to the applied stress.
- The observed rate of calcite indentation is two orders of magnitude higher than it should be when compared with the halite indentation rate in the same type of experiments, taking into account the difference in solubility of these two minerals. This effect could be explained by the presence of microcracks under the indenter phase. Understanding of this effect needs further studies of the interface structure.

Our experimental data suggest that PSC deformation on calcite can be quite fast. This process should occur in nature (basin compaction, fault gouge) with a wide range of rates, depending on stress, fluid composition and crack density. The presence of microcracks should enhance PSC in active faults after an earthquake as new surfaces are created and new "indenters" are formed. This could explain the fast fault creep observed after a major earthquake (Donnellan & Lyzenga 1997).

*Acknowledgements:* The project has been supported by the ANDRA, the CNRS (Action Thématique Innovante) and the Norwegian Research Council through the *Fluid Rock Interaction* Strategic University Program (grant 113354-420). This is publication No. XX from the Physics of Geological Processes (PGP) Center at the University of Oslo. We would like to thank R. Guiguet, D. Tisserand, C. Pequegnat and L. Jenatton for their technical help.



Table 1. Experimental conditions and results for PSC indenter experiments with ex-situ deformation measurement. All the experiments last for six weeks at constant temperature (40° C). All the indenters have a constant width (300  $\mu\text{m}$ ) and varying lengths.

nb.	length of the indenter ( $\mu\text{m}$ )	dead weight (kg)	Stress (MPa)	solution chemistry	depth of hole ( $\mu\text{m}$ )
1	300	1.20	200	calcite	0
3	380	1.52	200	calcite	0
4	360	1.44	200	calcite	0
6	310	1.24	200	calcite	5
7	320	1.28	200	calcite	5
8	500	2.00	200	dry	0
9	340	0.77	150	dry	0
10	300	0.68	150	calcite	19
11	400	0.90	150	calcite	0
12	400	0.90	150	calcite	5
13	300	0.68	150	calcite	5
14	320	0.72	150	calcite	18
15	300	0.68	150	calcite	5
16	300	0.68	150	calcite	0
17	300	0.30	100	calcite	0
18	360	0.36	100	calcite	0
19	740	0.19	50	calcite	5
20	380	0.10	50	calcite	5
21	300	1.20	200	NH <sub>4</sub> Cl	52
22	340	1.36	200	NH <sub>4</sub> Cl	65
23	340	1.36	200	NH <sub>4</sub> Cl	29
24	320	1.28	200	NH <sub>4</sub> Cl	48
26	380	1.52	200	NH <sub>4</sub> Cl	108
27	300	1.20	200	NH <sub>4</sub> Cl	46
28	400	1.60	200	dry	0
29	300	0.68	150	dry	0
30	300	0.68	150	NH <sub>4</sub> Cl	15
31	300	0.68	150	NH <sub>4</sub> Cl	40
32	300	0.68	150	NH <sub>4</sub> Cl	12
33	360	0.81	150	NH <sub>4</sub> Cl	23
34	340	0.77	150	NH <sub>4</sub> Cl	5
35	390	0.88	150	NH <sub>4</sub> Cl	42
37	360	0.36	100	NH <sub>4</sub> Cl	25
38	340	0.34	100	NH <sub>4</sub> Cl	16
40	300	0.08	50	NH <sub>4</sub> Cl	5

Table 2. Experimental conditions for high resolution PSC experiments with continuous deformation recording.

nb.	fluid chemistry	dead weight (g)
1	saturated aqueous solution of calcite	0; 80; 167
2	saturated aqueous solution of calcite	167
3	dry (dried with nitrogen, immersed in hexadecane)	167

Table 3. Rates of deformation at different time intervals of the first high resolution PSC experiment (see Table 2).

time (h)	indentation rate (nm/h)	dead weight (g)
9-15	23.3	80
19-24	46.6	80
30-35	15.0	80
48-54	27.6	167
69-79	18.3	167
79-89	14.6	167
109.5-113.3	0.0	0
122-128	15.4	167
169-182	6.5	167



## 6. Annexe: Données expérimentales non reproduites dans l'article

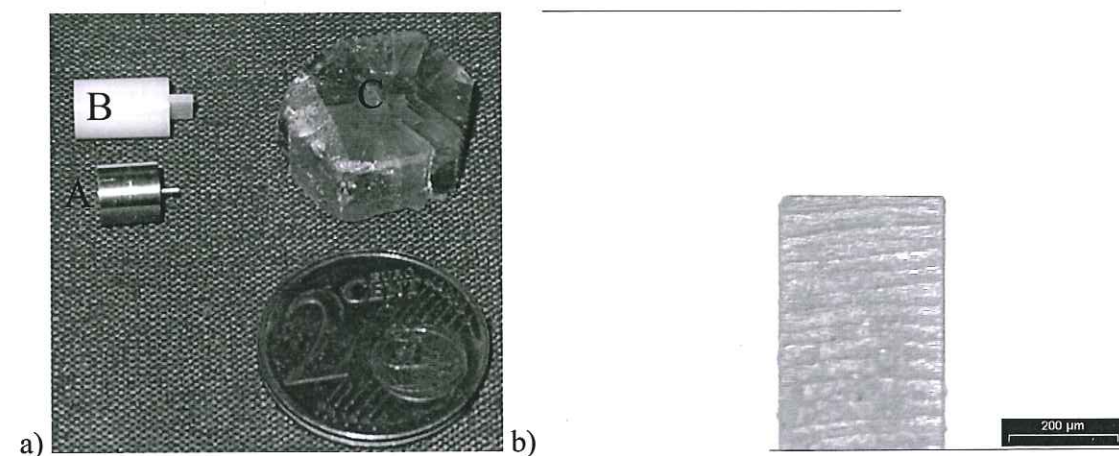


Figure A1. a) A – Poinçon cylindrique en acier dont l'aiguille possède un diamètre de 200 microns qui a été utilisé dans des expériences préliminaires de poinçonnement de monocristaux de calcite. Ce type de poinçon a tendance à se corroder dans une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et n'a plus été utilisé dans la suite. B – Poinçon en céramique avec une géométrie en «lame de couteau» utilisés dans les expériences de poinçonnement de monocristaux de calcite. C – Monocristal d'aragonite utilisé dans expériences préliminaires de poinçonnement. b) Détail du poinçon en céramique utilisé dans les expériences de poinçonnement de monocristaux de calcite.

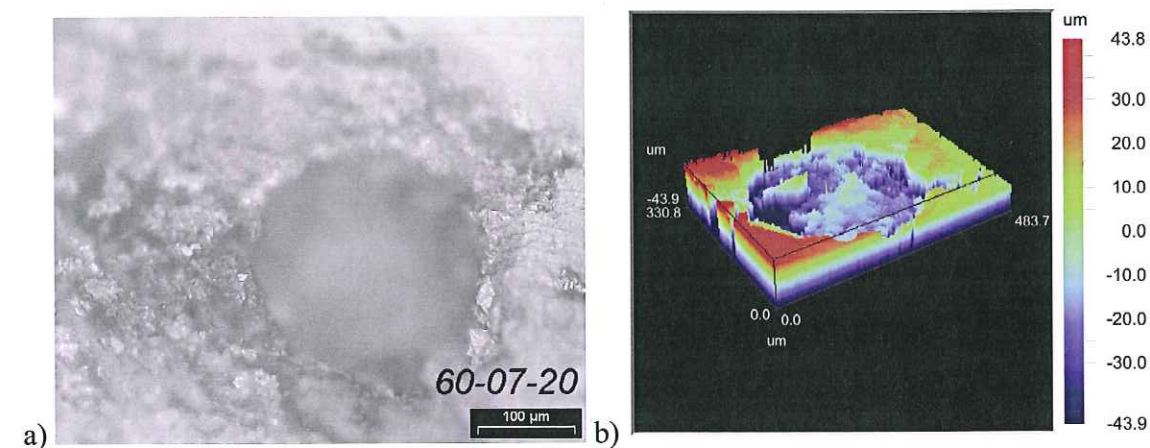
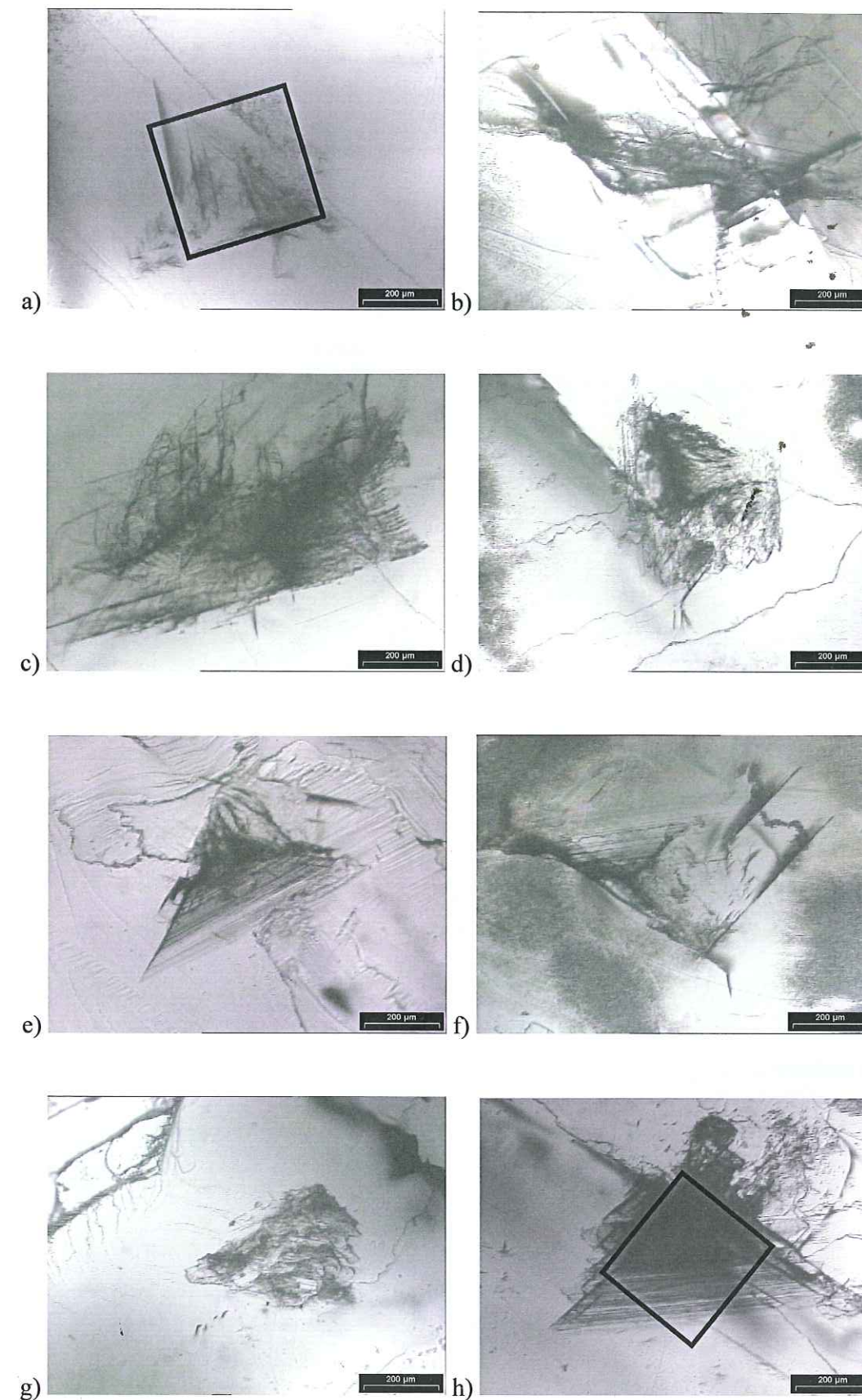


Figure A2. a. Vue en microscopie optique d'un trou sous un poinçon cylindrique dans un monocristal de calcite en présence d'une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturée en calcite. b) Le même trou reconstruit en trois dimensions à partir de données obtenues par interférométrie en lumière blanche.





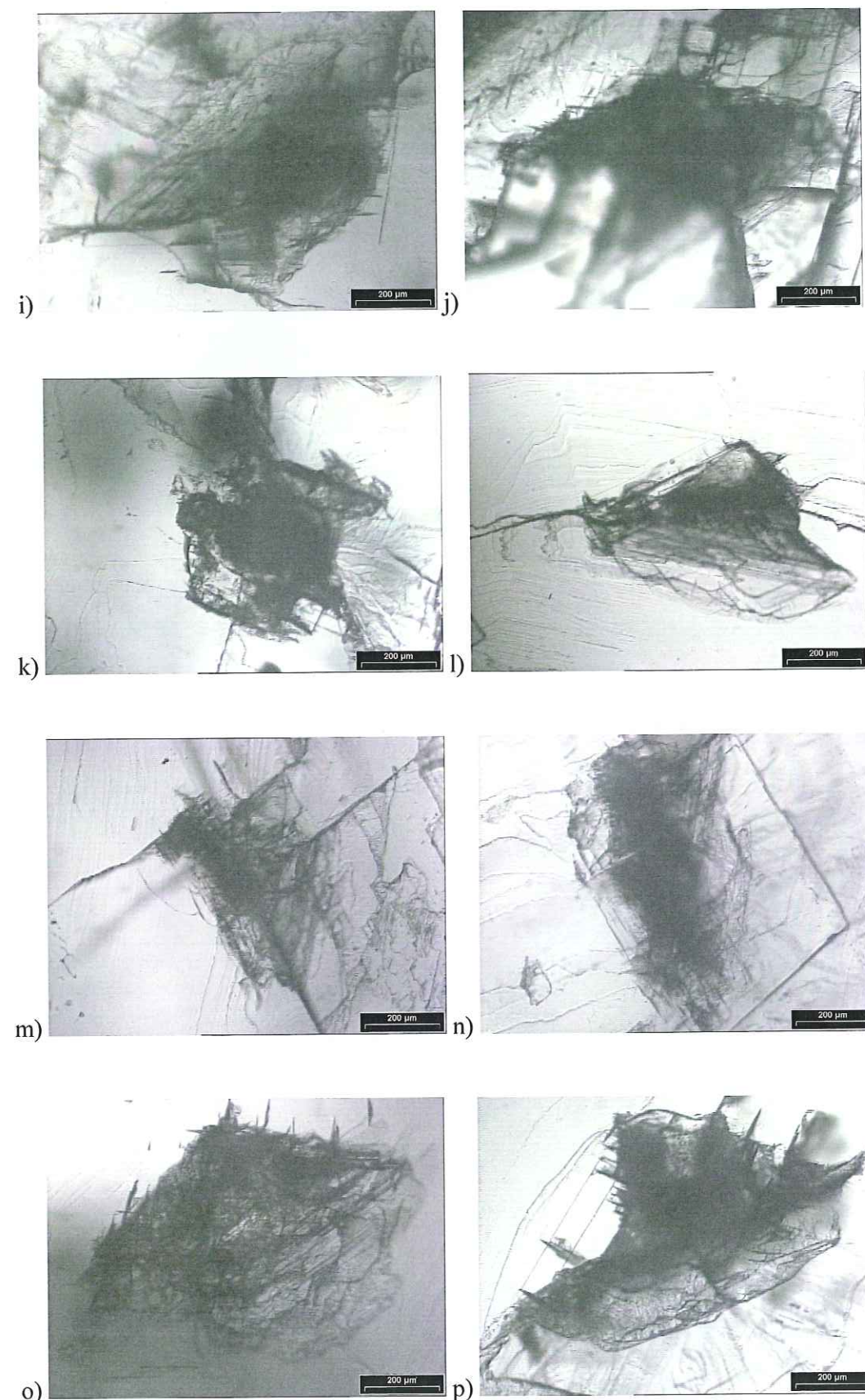


Figure A3. Vues en microscopie optique des surfaces de cristaux de calcite poinçonnés (images qui ne sont pas incluses dans l'article. a-g) Empreintes légères sur des cristaux poinçonnés dans une solution aqueuse saturée en calcite. h-p) Trous sur les cristaux poinçonnés dans une solution saturée en calcite et contenant 5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Sur les figures a et h est représentée la surface du poinçon utilisé. Les poinçons ne sont pas toujours complètement parallèles aux surfaces des cristaux. Cela peut poser problème pour déterminer la surface de contact lorsque l'indentation est faible et que toute la surface du poinçon n'est pas rentrée en contact avec la surface minérale.

### 6.1 Expérience de poinçonnement d'un monocristal de calcite dans une solution à 5% de $\text{NH}_4\text{Cl}$ et saturée en calcite avec suivi de déplacement en continu

La Figure A4 montre le résultat de l'expérience de poinçonnement d'un monocristal de calcite dans une solution à 5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  saturée en calcite. L'évolution de température pendant cette expérience est présentée sur la Figure A5. D'une manière générale, les évolutions du déplacement dans cet essai sont très intrigantes et n'ont pas, à ce jour, d'explications claires.

1 - La solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  devrait augmenter la vitesse de déformation de la calcite (il y a un facteur 30 de solubilité). Cette augmentation est discutée théoriquement et confirmée expérimentalement dans les expériences avec mesure ex-situ de la déformation. Dans cet essai, on ne voit pas d'augmentation significative de la vitesse d'indentation par rapport à une solution aqueuse. La raison de cet effet reste inconnue. La vitesse, un peu différente par rapport aux autres expériences, s'explique simplement par le fait que cette fois on a utilisé un poinçon avec un nombre différent de billes indentant la surface de cristal.

2 - Sur la figure A4 on note une brusque inflexion dans la courbe d'indentation, avec des vitesses de poinçonnement bien différentes avant et après 110h d'essai. La raison de ce changement de la vitesse est inconnue. On peut noter (Figures A7, A8) que cette augmentation ne peut pas être expliquée par la présence de bruit électrique. Par analogie avec les résultats obtenus sur la halite (Chapitre 1, Figure 5), on peut penser au développement soudain de microfissures.

3 - A la fin de l'expérience la vitesse du déplacement diminue (Figure A6). La raison de ce phénomène est aussi inconnue.

Lors de cet essai, le comportement global de l'échantillon n'est pas cohérent avec les trois autres essais présentés précédemment dans l'article. Comme nous ne savons pas si cet effet est lié à la stabilité de l'appareil de mesure ou non, nous avons choisi de ne pas présenter ces résultats dans l'article précédent. Il serait cependant utile de recommencer des mesures avec cet appareillage, en présence de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



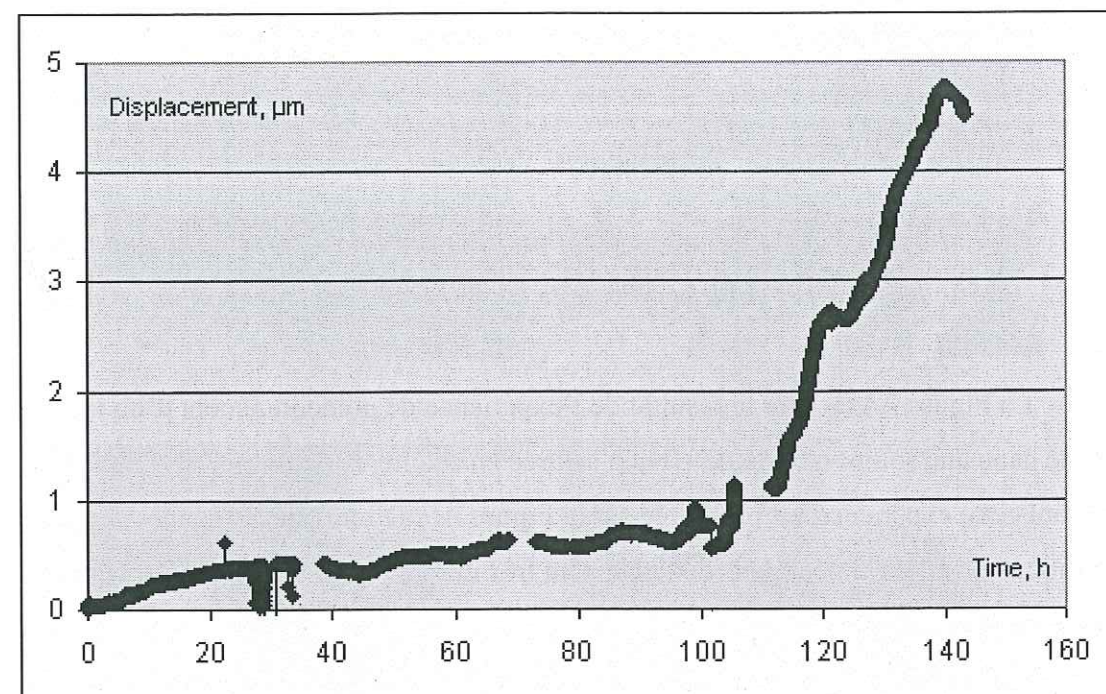


Figure A4. Courbe de poinçonnement d'un cristal de calcite dans une solution contenant 5% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et saturée en calcite.

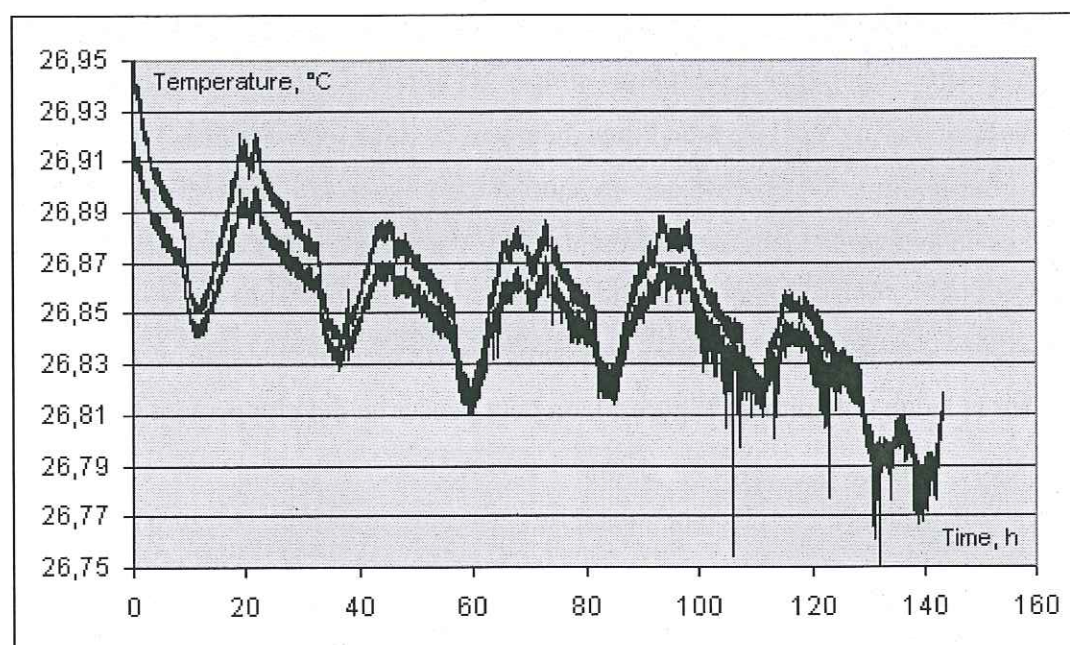


Figure A5. Evolution de la température lors de l'expérience.

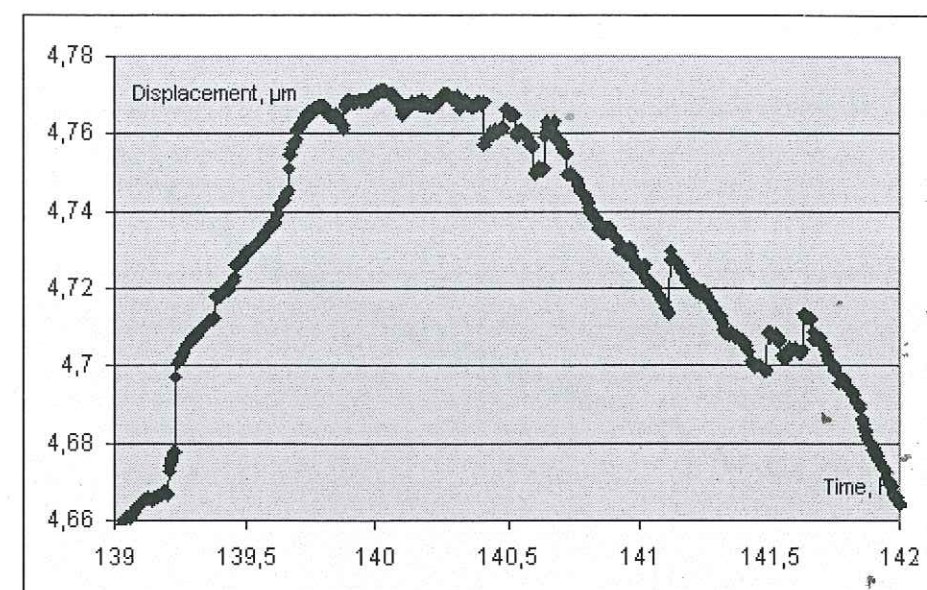


Figure A6. Détail de l'évolution du déplacement en fin d'essai : l'inversion de l'indentation après 140 heures ne peut pas être expliquée par la présence des sauts électriques.

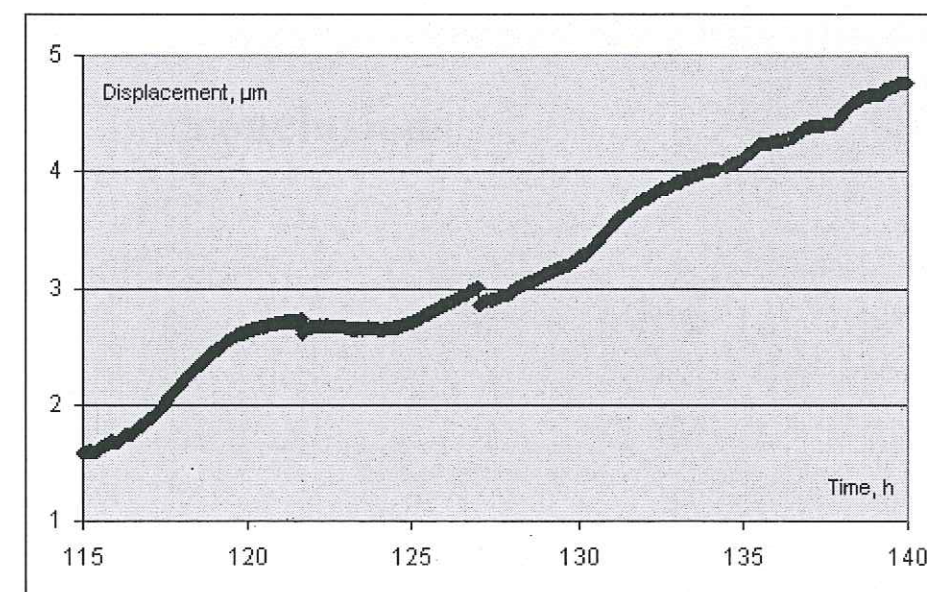


Figure A7. Détail du déplacement, les sauts électriques ne sont pas nombreux dans cette expérience. Le changement significatif de la vitesse de déformation de poinçonnement ne peut pas être expliqué par la présence de bruit électrique.



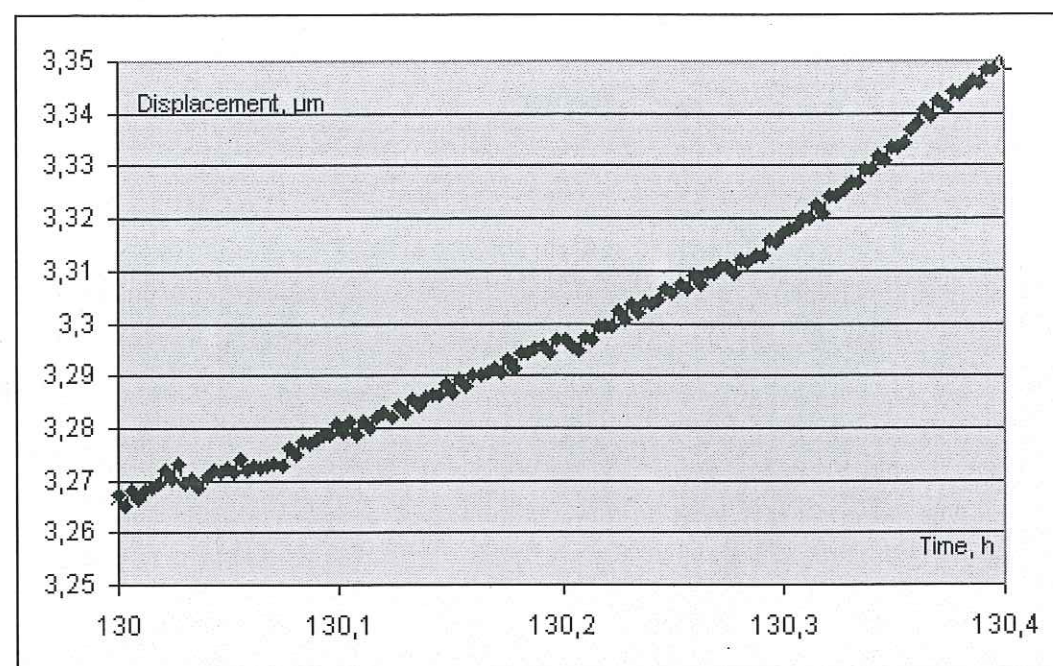


Figure A8. Détail de l'évolution du déplacement, agrandissement de la Figure A5. On n'observe pas de sauts électriques.

## Applications des résultats obtenus et conclusions



## 1. Applications des résultats obtenus

### 1.1 Stockage de déchets radioactifs

Ces résultats peuvent être appliqués au comportement des roches de confinement géologique pressenties pour le stockage de déchets radioactifs; c'est d'ailleurs à travers un financement de l'ANDRA que certaines expériences ont pu être réalisées. Ce type de stockage prévoit le placement de colis des déchets dans des galeries horizontales. Le comportement à long terme des roches de stockage de ces déchets, roches sous contrainte et susceptibles de réagir avec des fluides, est un problème de recherche crucial qui du fait d'une constante de temps hors de l'échelle humaine n'a été que peu abordé.

Les roches du site de la Meuse, où un laboratoire de recherche sur le stockage des déchets radioactifs est actuellement en construction, sont caractérisées par une faible porosité, une anisotropie de structure et de composition, et le comportement gonflant de certaines argiles. Il faut y ajouter la susceptibilité d'ouverture de fissures lors d'une décompression (par exemple lors de l'ouverture d'un tunnel) et un comportement cataclastique sous cisaillement (Su & Ozanam 1999). Ces roches ont des qualités favorables pour le stockage de déchets radioactifs:

- faible flux des eaux souterraines naturelles,
- composition chimique autorisant des effets tampons,
- capacité de rétention des radionucléides,
- disposition pour la déformation plastique et pour le colmatage des fissures par gonflement (Thury et al. 2002).

Ces roches sont constituées d'un ensemble de minéraux variés : 45 - 50% de minéraux argileux, 25 - 30% de calcite, 20% de quartz, 5% de minéraux secondaires. Dans cet ensemble la calcite est particulièrement sensible à la dissolution cristallisation sous contrainte à relativement basse température (25 à 200°C).

Récemment Gratier et al. (2003) ont étudié la déformation de ces marnes ("Argilites de l'Est", voir Chapitre 1, paragraphe 15) par la technique du poinçonnement. Les effets de différents paramètres ont été testés: la solubilité du solide en solution, le diamètre du poinçon, la température. Mais il n'a pas été observé dans ces études des effets qui révèlent clairement



des processus de dissolution cristallisation sous contrainte. La raison de cela est le gonflement des argiles des échantillons, processus qui se développe juste après le placement de l'échantillon dans la solution. Ce gonflement est responsable d'une grande dispersion des valeurs des vitesses de déplacement obtenues. La conclusion de ces essais est que la déformation induite par le gonflement des argiles puis par leur déformation constitue des zones de faiblesse potentielles dans l'agrégat polyminéral des Argilites de l'Est. C'est le mécanisme majeur à l'échelle de temps humaine, qui masque probablement les autres processus de déformation plus lents.

En revanche, ces études n'excluent pas que le mécanisme de déformation par dissolution cristallisation sous contrainte puisse être important dans le comportement à *long terme* de ces roches. Ce travail montre simplement que l'étude expérimentale de la déformation par dissolution cristallisation des roches est difficile voire impossible lorsqu'un processus liée à un comportement spécifique (le gonflement des argiles) impose sa grande vitesse de déformation à l'agrégat dans son ensemble. Cela n'obère pas la possibilité du développement d'autres mécanismes de déformation aux grandes périodes de temps lorsque la déformation instantanée liée au gonflement perd de son efficacité. C'est pourquoi il apparaît pertinent de discuter de la dissolution cristallisation des minéraux qui constituent les Argilites de l'Est pour avoir les moyens d'évaluer la vitesse de déformation de ces roches aux échelles des temps géologiques.

Dans cette thèse, nous avons étudié cette déformation de la calcite par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. Les résultats de nos études sont importants pour la compréhension de la déformation des Argilites de l'Est à long terme dans la mesure où il apparaît que la déformation de ces roches de stockage peut-être beaucoup plus rapide qu'on le croyait auparavant.

- Nous avons montré d'une part, que la calcite a la possibilité de se déformer deux ordres de magnitude plus vite qu'on le pensait en extrapolant théoriquement sa vitesse de déformation à partir de la déformation de la halite en tenant compte de la différence de solubilité. Une explication possible de ces vitesses élevées et inattendues est la formation de microfissures aux contacts entre les grains. Il est cependant possible que ces fortes vitesses ne soient que transitoires, et n'apparaissent que lorsque le système est mis en charge. En effet, les microfissures auront tendance à se cicatiser à long

terme (Hickman & Evans 1994). Cela devait avoir pour effet de ralentir le processus de dissolution sous contrainte vers des valeurs plus compatibles avec les calculs théoriques. Pourtant, sachant que la calcite est un composant essentiel des roches dans lesquelles le stockage des déchets nucléaires est proposé, on se doit de prendre en compte cet effet d'augmentation possible de la vitesse de déformation par la dissolution cristallisation sous contrainte, au moins à titre transitoire, sous l'effet d'une modification d'un des paramètres thermodynamiques ou chimiques.

- Nous avons montré d'autre part, que la vitesse de la déformation des roches polyminéales par la dissolution cristallisation peut être dans certaines conditions plus grande que la vitesse de déformation d'une roche monominérale dans des conditions équivalentes. La raison de cet effet est la cicatisation qui est possible lorsque deux grains de même minéralogie sont mis en contact en présence de fluide. Cette cicatisation empêche la dissolution entre les grains voisins et ralentit en conséquence les processus de transfert aux interfaces sous contrainte. Ce sera moins le cas si la roche est polyminéale. Les argilites de l'Est, où les minéraux argileux qui englobent les grains des minéraux solubles préviennent leur cicatisation intergranulaire, sont au contraire susceptibles d'activer les processus de dissolution cristallisation sous contrainte.

Les résultats expérimentaux peuvent être appliqués pour quantifier à quelle vitesse une roche carbonatée se déforme par fluage. Dans les carbonates on observe souvent que la déformation par dissolution sous contrainte est localisée le long de stylolites. La matière dissoute précipite dans des veines ou des microfissures ouvertes orientées perpendiculairement aux plans de dissolution (Labaume et al. 2003). Dans ce cas, Renard et al. (2000) ont montré que la vitesse de fluage de la roche dépend de plusieurs paramètres:

- l'espacement moyen entre les surfaces de dissolutions (stylolites);
- la pression et la température de la déformation;
- la pression partielle de CO<sub>2</sub>.



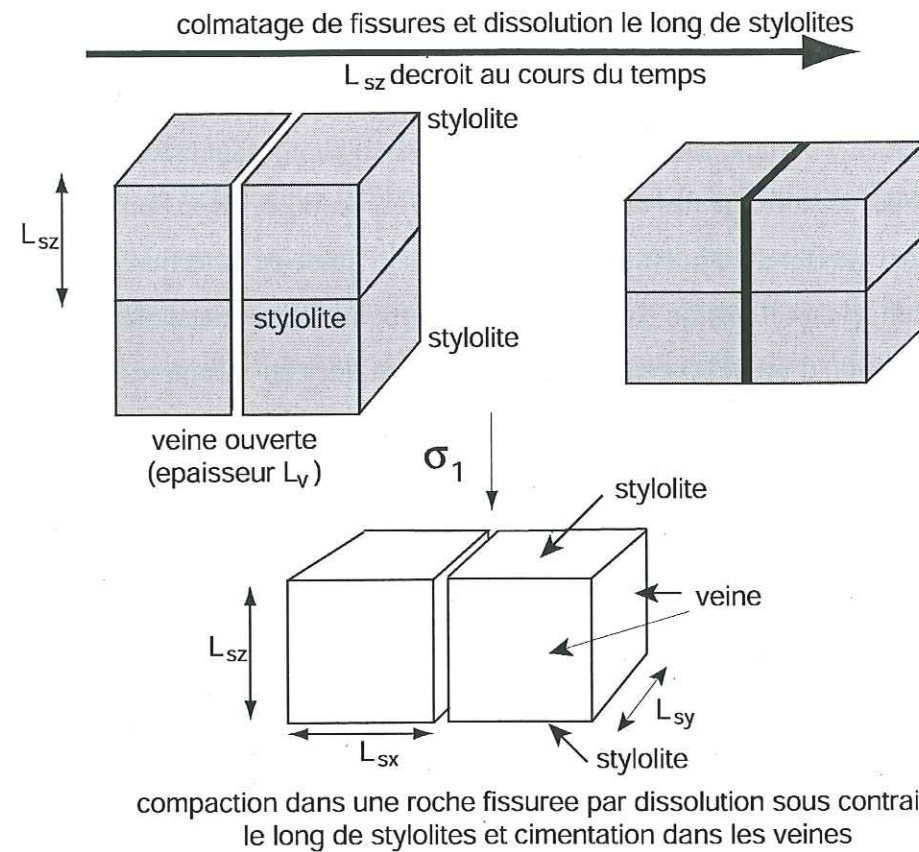


Figure 1. Modèle textural de déformation d'un système veine-stylolite par dissolution sous contrainte. Les variables géométriques sont utilisées dans les équations (1) à (5).

La figure 1 représente un tel système veine-stylolite et les variables géométriques utilisées ci-dessous. La déformation se produit par dissolution localisée de la calcite dans les stylolites, dont la surface est perpendiculaire à la contrainte principale  $\sigma_1$ , et par précipitation dans les veines perpendiculaires à  $\sigma_2 = \sigma_3$ . La distance moyenne entre deux stylolites  $L_{sz}$  décroît au cours du temps et de la dissolution. Durant cette même période de temps, les veines ouvertes se colmatent par précipitation et  $L_{sx}$  et  $L_{sy}$  augmentent tandis que l'épaisseur des veines  $L_v$  diminue. Le processus s'arrête lorsque la fracture initialement ouverte est entièrement colmatée. Ce processus de fluage peut être réinitialisé par un développement de nouvelles microfissures associées à une augmentation des contraintes (qui ne sont plus relaxées par le fluage) ou par l'effet d'un autre paramètre (notamment l'augmentation de température sur les sites de stockage qui induit des contraintes d'origine thermique).

On peut décrire la déformation par la vitesse à laquelle la distance entre deux stylolites  $L_{sz}$  diminue au cours du temps. Soit  $G_s$  cette vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ ) :

$$\frac{dL_{sz}}{dt} = G_s(c_s, P_s) \text{ et } \frac{dL_{sx}}{dt} = \frac{dL_{sy}}{dt} = -\frac{dL_v}{dt} = G_v(c_v, P_p) \quad (1)$$

$G_s$  est fonction de  $c_s$  la concentration de calcium dissout dans le stylolite et  $P_s$  est la contrainte normale au stylolite.  $G_v$  ( $\text{en m.s}^{-1}$ ) est le taux de précipitation dans la veine,  $c_v$  est la concentration de calcite dissoute dans la veine et  $P_p$  la pression de pore supposée égale à  $\sigma_2$  et  $\sigma_3$ .

Dans ce modèle, la concentration  $c_s$  est reliée à  $c_v$  par une loi de diffusion décrivant le transport du stylolite vers la veine

$$\frac{4L_{sx}\Delta_s D_s (c_s - c_v)}{2L_{sx}} = -\frac{L_{sx}^2}{V_s} G_s \quad (2)$$

où  $\bar{V}_s$  est le volume molaire de la calcite ( $36.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ ),  $\Delta_s$  est l'épaisseur du film fluide piégé dans le stylolite et le long duquel se produit la diffusion, et  $D_s$  est le coefficient de diffusion le long du film fluide (Dysthe et al. 2002). On suppose ici un système symétrique où  $L_{sx} = L_{sy}$ . Afin d'assurer la conservation de la masse dans le système, on doit vérifier que tout ce qui est dissout dans les stylolites précipite dans les veines:

$$L_{sx}^2 G_s + 4L_{sx} L_{sz} G_v = 0 \quad (3)$$

La vitesse  $G_v$  (m/s) représente la précipitation sur la surface de la veine :

$$G_v = k_p \bar{V}_s \left( 1 - \frac{c_v}{c_{v,eq}} \right) \quad (4)$$

tandis que la vitesse  $G_s$  représente la dissolution dans le stylolite :

$$G_s = k_p \bar{V}_s \left( 1 - \frac{c_s}{c_{s,eq}} \right) \quad (5)$$

où  $k_p$  est la constante cinétique de précipitation ( $\text{en mole.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et  $c_{s,eq}$  la concentration d'équilibre du calcium lors de la réaction de dissolution de la calcite (Plummer et al. 1978, Langmuir 1997). Le rapport dans les équations (4) et (5) représente le degré de saturation (l'écart à l'équilibre) dans la solution. La réaction de dissolution de la calcite s'écrit:



Plummer *et al.* (1978) donnent la relation suivante de la dépendance de la constante d'équilibre  $K_{eq}$  avec la température entre 0 et 90°C :

$$\log(K_{eq}) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = -171.065 - 0.0077993T + 2839.319/T + 71.595 \log(T) \quad (7)$$

où  $T$  est la température en Kelvin. On suppose ici que les coefficients d'activité sont égaux à un. Dans le système carbonaté, il faut aussi prendre en compte les réactions en phase aqueuse



entre plusieurs espèces :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}^+$ . Ces espèces ont un rôle dans les conditions de pH et de température pertinentes pour le stockage de déchets nucléaires. Les constantes d'équilibre de ce système dépendent de la température (Langmuir 1997). La constante cinétique de dissolution est calculée d'après Plummer et al. (1982).

La vitesse de déformation (Figure 2) par fluage dans un système veine-stylolite est calculée selon un profil vertical entre 200 et 1000 mètres de profondeur d'après les équations (2) à (5). On suppose un gradient de température de  $30^\circ/\text{km}$  et une température à la surface de  $10^\circ\text{C}$ . Le gradient de pression hydrostatique est égal à  $10\text{ MPa/km}$  et le gradient de pression lithostatique à  $22\text{ MPa/km}$  (on suppose que la pression lithostatique est égale à  $\sigma_1$ ). La différence entre la contrainte lithostatique et de la contrainte hydrostatique augmente de manière linéaire de  $12\text{ MPa/km}$ ; c'est le moteur de la déformation (Renard et al. 2000). La pression partielle de  $\text{CO}_2$  est constante et fixée par l'atmosphère ( $10^{-3.5}\text{ atm}$ ). Le même type de calcul pourrait être fait pour une contrainte maximale en compression horizontale à condition de pouvoir évaluer le différentiel de contrainte.

La vitesse de déformation de ce système dépend de la profondeur (Fig. 2a): elle augmente légèrement entre 200 et 800 mètres de profondeur, puis diminue. Ceci est dû à deux effets qui rentrent en compétition:

- d'une part l'augmentation de la contrainte avec la profondeur accélère la déformation ;
- d'autre part, la solubilité de la calcite diminue avec la température, ce qui diminue la vitesse de déformation.

Le paramètre le plus important de ce système est la distance caractéristique des processus de transferts, typiquement inférieure au millimètre. Dans le chapitre IV, on a montré expérimentalement que les vitesses de poinçonnement sont environ deux ordres de grandeur plus élevées à cause de la formation de microfissures. Si on suppose que cet effet est actif dans les Argilites de l'Est, la vitesse de déformation serait aussi augmentée de deux ordres de grandeur lorsque des grains moyens de l'ordre de  $100\text{ }\mu\text{m}$  de diamètre sont fragmentés avec un espacement entre microfissures de l'ordre de  $10\text{ à }20\text{ }\mu\text{m}$ . (Figure 2b). On atteindrait alors des taux de déformation de  $10^{-10}\text{ s}^{-1}$ , qui pourraient être significatifs durant la période de stockage des déchets.

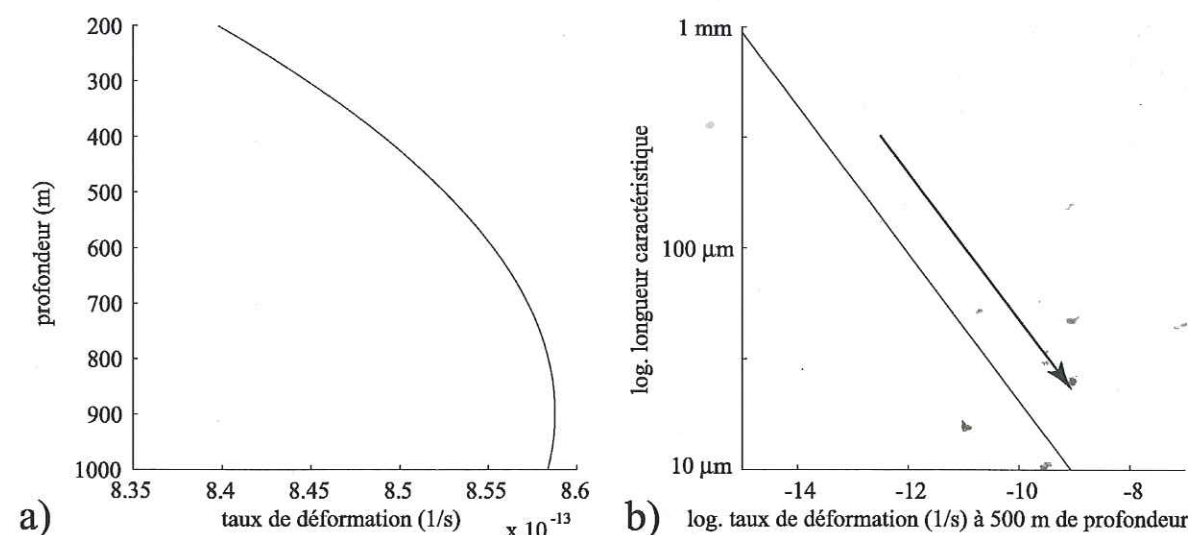


Figure 2. a) Taux de déformation ( $\text{s}^{-1}$ ) en fonction de la profondeur pour un système veine-stylolite où  $L_{sx}=L_{sy}=100\text{ microns}$ . La vitesse de déformation augmente jusqu'à 800 mètres, puis diminue. b) Effet de la distance caractéristique du transfert ( $L_{sx}$ ,  $L_{sy}$ ) sur le taux de déformation à 500 mètres de profondeur. La flèche indique l'augmentation de la vitesse de déformation associée à une microfissuration des grains d'une taille moyenne de  $100\text{ }\mu\text{m}$ , avec un espacement entre les fissures de  $10\text{ à }20\text{ }\mu\text{m}$ . On passe ainsi d'une vitesse de  $10^{-12}\text{ s}^{-1}$  sans microfissures à  $10^{-10}\text{ s}^{-1}$  avec le développement des microfissures.

## 1.2 Stockage géologique du $\text{CO}_2$

Le stockage souterrain du  $\text{CO}_2$  dans des roches sédimentaires est une solution possible pour réduire la quantité de  $\text{CO}_2$  anthropogène dans l'atmosphère. Les principaux verrous scientifiques concernant le stockage du  $\text{CO}_2$  dans des réservoirs souterrains sont décrits par Wawersik et al. (2001).

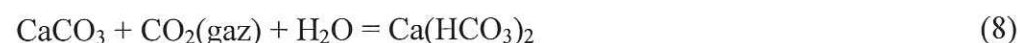
Dans un bassin sédimentaire, la capacité du réservoir de transmettre et stocker du  $\text{CO}_2$  dépend de facteurs comme la lithologie, la stratigraphie, les structures tectoniques associées avec le bassin, et aussi des paramètres tels que la contrainte, la température et la chimie du fluide. En plus, cette capacité varie au cours du temps avec l'évolution du bassin sédimentaire. Si on veut stocker du  $\text{CO}_2$  dans un bassin carbonaté, on doit savoir décrire le comportement de ce bassin au cours de quelques milliers d'années (Wawersik et al. 2001). Cette période est du même ordre de grandeur que les cycles climatiques. Pour résoudre le problème de séquestration souterraine du  $\text{CO}_2$ , il est donc indispensable de comprendre et quantifier tous les processus mécano-chimiques de courte et de longue durée, qui sont en jeu.

Il a ainsi été suggéré d'utiliser d'anciens réservoirs calcaires comme site de séquestration souterraine du  $\text{CO}_2$ . Cependant, la présence du  $\text{CO}_2$  dans les eaux souterraines



d'un massif constitué de roches de ce type pourrait modifier les propriétés mécaniques et hydrologiques de ces roches, ce qui devrait influencer sa capacité de stockage de CO<sub>2</sub> sur de longues durées. Pour comprendre ces effets on doit considérer l'interaction chimique entre le CO<sub>2</sub> liquide, l'eau saturée par le CO<sub>2</sub> et la matrice.

La réaction générale suivante peut-être utilisée pour décrire les interactions fluide-roche suite à l'injection d'une eau saturée en CO<sub>2</sub> dans un massif carbonaté (Langmuir 1997):



Tous les processus qui déplacent la réaction vers la droite impliquent une consommation de CO<sub>2</sub>. A l'opposé, tous les processus qui font se déplacer la réaction vers la gauche mènent à une libération du CO<sub>2</sub>. Par conséquent, la dissolution de la calcite consomme du CO<sub>2</sub>, et sa précipitation en libère.

L'injection du CO<sub>2</sub> dans un bassin sédimentaire aura tendance à perturber le régime chimique et le régime de transport dans ce bassin et donc à influencer la dissolution cristallisation sous contrainte. La porosité et la perméabilité auront tendance à varier au cours du temps, ce qui va modifier la stabilité mécanique à long terme de la matrice calcaire. La présence de CO<sub>2</sub> dans les pores acidifie le fluide, ce qui augmente la vitesse des interactions fluide-calcite (par augmentation de la solubilité de la calcite et par augmentation de la cinétique de dissolution/précipitation).

Dans nos études, nous n'avons pas utilisé de CO<sub>2</sub>; néanmoins on peut considérer que la présence de NH<sub>4</sub>Cl dans la solution aqueuse saturée en calcite représente un système modèle de l'effet de l'injection de CO<sub>2</sub>. En effet, la solubilité de la calcite dans cette solution acide est 30 fois plus grande que la solubilité de la calcite dans l'eau pure. Nos études confirment que la vitesse de déformation de la calcite par dissolution cristallisation dans cette solution est augmentée d'un facteur proportionnel à l'augmentation de solubilité.

La solubilité de la calcite dans l'eau augmente en contact avec du CO<sub>2</sub>. Par exemple, elle est 3.2 fois plus grande en contact avec le CO<sub>2</sub> de l'atmosphère à température ambiante (Garrels et al. 1965). Par analogie avec nos études de la dissolution cristallisation de la calcite dans une solution aqueuse saturée en calcite et dans une solution à 5% de NH<sub>4</sub>Cl on peut conclure que la vitesse de fluage d'un bassin sédimentaire calcaire par dissolution

cristallisation sous contrainte sera augmentée en présence de CO<sub>2</sub> à température ambiante. Cela, à son tour, pourra diminuer d'autant la durée de stabilité garantie d'un site du stockage (Renard et al. 2003). En revanche, à 100°C l'équilibre (8) se déplace totalement à gauche et l'hydrocarbonate de calcium n'est plus stable à cette température et se décompose en CO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O, donc la présence de CO<sub>2</sub> n'a pas d'influence sur la solubilité de calcite à cette température.

Quant à la cinétique de dissolution de la calcite, qui est intéressante en cas de contrôle cinétique de la déformation par dissolution cristallisation sous contrainte, des études récentes (Pokrovsky et al. 2003) montrent qu'à 25°C elle augmente d'un facteur 5 lorsque la pression de CO<sub>2</sub> passe de 1 à 20 atm et reste constante pour des valeurs plus élevées de la pression de CO<sub>2</sub>. Les auteurs ont conclu que c'est une augmentation du pH (à cause de l'augmentation de la concentration de CO<sub>2</sub> dans la solution) qui est la raison principale de l'accroissement de la vitesse de dissolution. En revanche, la solubilité de CO<sub>2</sub> dans l'eau est très proche de zéro à 100°C (laisser bouillir de l'eau est une méthode efficace pour éliminer les traces de CO<sub>2</sub> atmosphérique). Par conséquent, la présence de CO<sub>2</sub> dans un système à cette température ne changera pas l'acidité de la solution. A cette température, la vitesse de dissolution de la calcite ne devrait donc pas augmenter.

La température de l'eau dans le site de stockage peut varier de la température ambiante jusqu'à 100°C selon la profondeur du site. On peut donc conclure que plus le site de stockage sera profond, moins le CO<sub>2</sub> aqueux sera réactif et plus le site sera stable. En revanche, la compréhension détaillée des phénomènes qui peuvent être provoqués par une injection de CO<sub>2</sub> dans un bassin sédimentaire implique de nouvelles études des processus mécano-chimiques associés. De telles études sont actuellement en cours au LGIT.

## 2. Perspectives et conclusions

Cette étude a été orientée sur deux axes principaux. Le premier est l'étude expérimentale et la modélisation de la déformation de roches polyminéales par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. Le deuxième est l'étude expérimentale par trois méthodes différentes de la déformation de la calcite (poudres et monocristaux) par ce même mécanisme de déformation.



Nous avons effectué une série d'expériences de compaction d'agrégats contenant de la calcite et de la halite en proportions variées. Dans ces agrégats la halite est un minéral «mou» (soluble) qui se déforme facilement et la calcite est un minéral «dur» (peu soluble) qui ne se déforme pas à l'échelle du temps d'expérience. Nous avons trouvé que la vitesse de déformation des agrégats de ce type dépend beaucoup de la proportion relative de ces minéraux dans le mélange et qu'une augmentation de la proportion de grains «durs» diminue la résistance à la déformation de l'agrégat. En particulier, la vitesse maximale de compaction n'est pas obtenue pour un agrégat contenant 100% de halite. La compaction est 24% plus rapide pour un mélange contenant entre 45% et 75% de halite. Cela indique une compétition entre deux mécanismes au niveau des contacts intergranulaires: d'une part la dissolution sous contrainte aux contacts des grains, et d'autre part la cicatrisation de ces contacts qui inhibe cette dissolution. Les grains de calcite augmentent la vitesse de dissolution par prévention du deuxième processus. Cet effet peut être quantifié par un seul paramètre  $v_c$  extrait des expériences et qui décrit l'efficacité de la dissolution cristallisation aux différents contacts intergranulaires.

Les roches naturelles sont souvent polyminérales et contiennent des proportions variables de minéraux solubles ou insolubles. Nos études indiquent que la vitesse de déformation des roches par dissolution cristallisation dépend de la proportion de chaque minéral dans une roche. La déformation des roches monominérales par ce mécanisme peut être plus lente que pour des roches polyminérales parce que la cicatrisation des contacts peut avoir lieu si deux grains ont la même minéralogie. Ce résultat est important pour la compréhension de la rhéologie des roches de la croûte supérieure terrestre où la composition des roches varie au fur et à mesure d'une déformation progressive. Par exemple, il est établi que la dissolution cristallisation joue un rôle important dans la déformation des gouges (Kanagawa et al. 2000). Nos études montrent qu'une gouge polyminérale peut se déformer plus vite qu'une gouge monominérale avec au départ une même distribution des tailles de grains. En parallèle, comme cela est couramment observé dans la nature (Gratier et Vialon 1980), les sites de dépôt qui comprennent 100% de minéraux solubles se déforment moins vite que les sites contenant une composition minéralogique disparate.

Nous avons aussi étudié la déformation de monocristaux et de poudres de calcite par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. Les expériences avec les poudres de calcite n'ont pas donné de résultats intéressants pour le moment à cause de problèmes liés à la

technique expérimentale (friction sur les parois des cellules de déformation). Un travail supplémentaire doit être effectué pour mettre au point la technique expérimentale de compaction de telles poudres très fines de calcite avec une mesure en continu précise de la compaction. Par contre, nous avons réussi les premières expériences de poinçonnement de monocristaux de calcite par dissolution cristallisation. Deux types d'expériences ont été effectués:

- Des monocristaux de calcite ont été poinçonnés à 40°C en utilisant des poinçons en céramique, sous des contraintes de 50 à 200 MPa, dans une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5% saturée en calcite. Après six semaines d'expérience des profondeurs de trous mesurables ont pu être obtenues, représentant des vitesses de poinçonnement de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  par jour.
- Des monocristaux de calcite ont été poinçonnés à température ambiante stabilisée sous des contraintes de 0 à 100 MPa dans une solution aqueuse saturée en calcite. Le déplacement du poinçon a été suivi en continu par un dilatomètre différentiel permettant des mesures extrêmement précises des déplacements représentant des vitesses de poinçonnement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres par heure.

Les résultats suivants ont été obtenus dans ces deux types d'expériences:

- ✓ A partir d'observations microstructurales des surfaces des monocristaux après poinçonnement et après avoir noté l'absence de déformation significative dans les expériences sèches, nous avons conclu que la dissolution cristallisation sous contrainte était le mécanisme dominant dans nos expériences.
- ✓ La vitesse de déformation du minéral est inversement proportionnelle au diamètre du poinçon au carré, ce que signifie que la déformation est limitée par la diffusion des espèces mobiles le long du contact minéral/poinçon.
- ✓ La comparaison des expériences effectuées avec différentes solubilités de calcite en solution (solubilité dans l'eau par rapport à la solubilité dans  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5%) montre que la vitesse de poinçonnement de la calcite est proportionnelle à



sa solubilité, ce qui est conforme à la théorie de la dissolution cristallisation sous contrainte.

- ✓ La vitesse de déformation de la calcite est enfin, en première approximation, pratiquement proportionnelle à la contrainte appliquée, ce qui est conforme à la théorie de la dissolution cristallisation sous contrainte.
- ✓ Enfin, il faut souligner que la vitesse observée de déformation de la calcite est de deux ordres de magnitude plus grande que l'on prévoyait, sur la base de données sur la cinétique de déformation de la halite dans le même type d'expérience, et en prenant en compte la différence de solubilité entre ces deux minéraux. Cet effet peut être expliqué par le développement de microfissures dans la calcite au contact du poinçon.

Nos études indiquent donc que la déformation de la calcite par dissolution cristallisation sous contrainte est beaucoup plus rapide qu'on ne le croyait auparavant. Ce processus doit avoir lieu dans la nature (bassins sédimentaires, gouges) avec une grande variété de vitesses selon la contrainte, la composition du fluide et la densité de microfissures. La présence des microfissures pourrait notamment augmenter la vitesse de déformation dans des failles actives après les tremblements de la terre à cause de la création de nouvelles surfaces et de nouveaux contacts incluant des réseaux de microfissures. Cela pourrait expliquer la déformation par fluage rapide observée par GPS après un tremblement de terre majeur (Donnellan & Lyzenga 1997).

Cette étude n'est qu'une étape vers la compréhension de la déformation des roches par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. Il reste encore de nombreuses questions à résoudre. Tout d'abord, on est loin de comprendre la structure de l'interface intergranulaire et son évolution dynamique au cours de la déformation. Les différents modèles actuels restent trop qualitatifs et évidemment insuffisants (Dysthe 2003). L'évolution de l'interface au cours de la déformation est une idée récente qui mérite de nouvelles études expérimentales de précision. Nos études indiquent, par exemple, que des processus de cicatrization de cette interface entre deux grains de même minéralogie peuvent avoir lieu au cours de la déformation, ce qui ralentit fortement la vitesse de cette déformation.

Une autre question importante à résoudre est l'influence des microfissures sur les sites de dissolution et leur effet sur la vitesse de déformation. Gratier et al. (1999) ont proposé un couplage entre la fracturation et la dissolution cristallisation, ce qui augmente de manière importante la vitesse de déformation des minéraux. Nos études confirment cette idée pour le cas de la déformation de la calcite.

Enfin, un axe très intéressant à étudier concerne l'influence de l'adsorption de divers composants de la phase fluide sur la vitesse de déformation des minéraux par dissolution cristallisation sous contrainte. Il existe pour le moment peu d'études sur ce thème (Skvortsova et al 1994; Zang et al. 2002). Les études dans ce domaine pourraient nous donner une technologie pratique de ralentissement du fluage des roches. Cela pourrait être utile pour assurer une meilleure stabilité à long terme des sites de stockage des déchets radioactifs ou du CO<sub>2</sub> anthropique dans des massifs naturels, sous la condition que l'on trouve des agents de ralentissement inertes pour l'environnement (ions magnésium, par exemple).



## Références



- Alcantar, N., Israelachvili, J., Boles, J., 2003. Forces and ionic transport between mica surfaces: Implications for pressure solution. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67, 1289-1394, doi:10.1016/S0016-7037(02)01270-X.
- Andrade, E. N. daC., 1910. *Proc. R. Soc. London*, A84, 1.
- Ashby, M. F., 1972. A first report on deformation mechanism maps. *Acta metallurgica*, 20, 887-897.
- Ashby, M. F., Verral, R. A., 1973. Diffusion accommodated flow and superplasticity. *Acta metallurgica*, 21, 149-163.
- Baker, P. A., Kastner, M., Byerlee, J. D., Lockner, D. A., 1980. Intergranular pressure solution and hydrothermal recrystallization of carbonate sediments – an experimental study. *Marine Geology*, 38, 185-203.
- Bathurst, R. G. C., 1958. Diagenetic fabrics in some British Dinantian limestones. *Liverpool Manchester Geology* 2, 11-36.
- Bercovici, D., Ricard, Y., Scholz, C., 2001. A two-phase model for compaction and damage. *Journal of Geophysical Research* 106, 8887-8939.
- Caron, J. M., Potdevin, J. L., Sicard, E., 1987. Solution-deposition process and mass transfer in the deformation of a minor fold. *Tectonophysics* 135, 77-86.
- Coquinot, Y., 2000. Mise en évidence et caractérisation des phénomènes de dissolution et de cristallisation liés à la diagénèse dans les roches argileuses de la Meuse. Mémoire de DEA, Université des Sciences et Techniques de Lille.
- Cosgrove, J. W., 1976. The formation of crenulation cleavage. *Journal of Geological Society of London*, 132, 155-178.
- Daher Ibrahim, F., 2000. Etude microstructurale des roches de gouge de la faille du Vuache, Annecy, Haute Savoie. Rapport de stage de maîtrise, Université Josph Fourier, Grenoble.



de Boer, R. B., Nagtegaal, P., Duyvis, E., 1977. Pressure solution experiments on quartz sand. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 41, 257-264.

de Meer, S., Spiers, C. J., 1997. Uniaxial compaction creep of wet gypsum aggregates. *Journal of Geophysical Research*, 102, 875-891.

de Meer, S., Spiers, C. J., 1999. On mechanisms and kinetics of creep by intergranular pressure solution. In: Jamveit, B., Meakin, P. (eds) *Growth and Dissolution in Geo-Systems*. Kluwer Academic Publishers.

den Brok, S. W. J., 1998. Effect of microcracking on pressure solution strain rate: The Gratz grain-boundary model. *Geology*, 26, 915-918.

den Brok, S. W. J., Zahid, M., Passchier, C. W., 1999. Pressure solution compaction of sodium chlorate and implications for pressure solution in NaCl. *Tectonophysics*, 307, 297-312.

den Brok, S. W. J., Morel, J., 2001. The effect of elastic strain on the microstructure of free surfaces of stressed minerals in contact with an aqueous solution. *Geophysical Research Letters*, 28, 603-606.

Dewers, T., Ortoleva, P., 1990. A coupled reaction / transport mechanical model for intergranular pressure solution stylolites, and differential compaction and cementation in clean sandstones. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 54, 1609-1625.

Donnelan, A., Lyzenga, D. A., 1997. GPS measurements of fault afterslip and upper crustal deformation following the Northridge earthquake. *Journal of Geophysical Research*, 103, 21285-21297.

Dresen, G., Evans, B., Olgaard, D.L., 1998. Experimental study of the effects of stress on solution rate. *Geophysical Research Letters*, 25, 1245-1248.

Durney, D. W., 1978. Early theories and hypotheses on pressure solution – redeposition. *Geology*, 6, 369-372.

Dysthe, D. K., Renard, F., Porcheron, F., Rousseau, B., 2002a. Fluid in mineral interfaces – molecular simulations of structure and diffusion. *Geophysical Research Letters*, 29, 3208-3212.

Dysthe, D. K., Podladchikov, Y., Renard, F., Feder, J., Jamveit, B., 2002b. Universal scaling in transient creep. *Physical Review Letters*, 89, 246102-1-246102-4.

Dysthe, D. K., Renard, F., Feder, J., Jamveit, B., Meakin, P., Jøssang, T., 2003. High resolution measurements of pressure solution creep. *Physical Review E*, 68, 011603, doi: 10.1103/PhysRevE.68.011603.

Elliot, D., 1973. Diffusion flow laws in metamorphic rocks. *Bulletin of the Geological Society of America*, 84, 2645-2664.

Freeman, B., Ferguson, C. C., 1986. Deformation mechanism maps and micromechanics of rock with distributed grain sizes. *Journal of Geophysical Research*, 91, 3849-3860.

Friedel, J., 1964. *Dislocations*. Pergamon edition.

Garrels, R., M., Christ, C., L., 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*. San Francisco. Freeman, Cooper.

Gibbs, J. W., 1877. On the equilibrium of heterogeneous substances. *Transactions of the Connecticut Academy*, 3, 108-248.

Gratier, J. P., Lejeune, B., Vergne J. L., 1973. Etude des déformation de la couverture et des bordures sédimentaires des massifs cristallins externes de Belledonne, des Grandes Rousses et du Pelvoux (depuis les Aravis jusqu'à la région de Remollon). Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle. Université de Grenoble.



Gratier, J. P., Viallon, P., 1980. Deformation pattern in a heterogeneous material: folded and cleaved sedimentary cover immediately overlying a crystalline basement (Oisans, French Alps). *Tectonophysics*, 65, 151-180.

Gratier, J. P., 1984. La déformation des roches par dissolution-cristallisation. Aspects naturels et expérimentaux de ce fluage avec transfert de matière dans la croûte supérieure. Thèse d'Etat, Grenoble.

Gratier, J. P., Guiguet, R., 1986. Experimental pressure solution-deposition on quartz grains: the crucial effect of the nature of the fluid. *Journal of Structural Geology*, 8, 845-856.

Gratier, J. P., Gamond, J. F., 1990. Transition between seismic and aseismic deformation in the upper crust. In: Knipe R. J., Rutter E.H. (eds) *Deformation mechanisms, rheology and tectonics: Current States and Future Perspectives*. Geological Society, London, Special Publications, 461-473.

Gratier, J. P., 1993a. Experimental pressure solution of halite by an indenter technique. *Geophysical Research Letters*, 20, 1647-1650.

Gratier, J. P., 1993b. Le fluage des roches par dissolution-cristallisation sous contrainte, dans la croûte supérieure. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 164, 267-287.

Gratier, J. P., Renard, F., Labaume, P., 1999. How pressure solution creep and fracturing processes interact in the upper crust to make it behave in both brittle and viscous manner. *Journal of Structural Geology*, 21, 1189-1197.

Gratier, J. P., Jenatton, L., Tisserand, D., Guiguet, R., 2003. Indenter studies of swelling, creep and pressure solution of Bure argillite, *Applied Clay Sciences*, in press.

Gratz, A. J., 1991. Solution-transfer compaction of quartzites: Progress towards a rate law. *Geology*, 19, 901-904.

Gratz, A. J., Bird, P., 1993a. Quartz dissolution: negative crystal experiments and rate law. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 57, 965-976.

Gratz, A. J., Bird, P., 1993b. Quartz dissolution: theory of rough and smooth surfaces. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 57, 977-989.

Gray, D. R., Durney, D. H., Crenulation cleavage differentiation: implication of solution-deposition processes. *Journal of Structural Geology*, 1, 73-80.

Handy, M. R., 1990. The solid-state flow of polymineralic rocks. *Journal of Geophysical Research*, 95, 8647-8661.

Hickman, S. H., Evans, E., 1991. Experimental pressure solution in halite -The effect of grain interphase boundary structure. *Journal of the Geological Society, London* 148, 549-560.

Jones, R. V., 1988. *Instruments and experience*. Wiley, New York.

Kanagawa, K., Cox, S., Zhang, S., 2000. Effect of dissolution-precipitation processes on the strength and mechanical behavior of quartz gouge at high-temperature hydrothermal conditions. *Journal of Geophysical Research*, 105, 11115-11126.

Labauume, P., Carrio-Schaffhauser, E., Gamond, J.-F. and Renard, F., 2003. Deformation mechanisms and fluid-driven mass transfers in the recent fault zones of the Corinth rift (Greece). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, série II*, in press.

Lafauchaux, F., 1974. Contribution à l'étude de défauts présentés par des calcites hydrothermales de synthèse. Thèse d'Etat, Paris VI.

Langmuir, D., 1997. *Aqueous environmental Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey.

Lehner, F. K., Bataille, J., 1985. Nonequilibrium thermodynamics of pressure solution. *Pure and Applied Geophysics*, 122, 53-85.

March, A., 1932. Mathematische theorie der regulun nach der kornges talt bei affiner deformations. *Zentbl. Krist.*, 81, 285-297.



- McDonnell, R. D., Peach, C., van Roermund, H., Spiers, C.J., 2000. Effect of varying enstatite content on the deformation behavior of fine-grained synthetic peridotite under wet conditions. *Journal of Geophysical Research*, 105, 13535-13553.
- McEwen, T. J., 1978. Diffusional mass transfer processes in pitted pebble conglomerates. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 67, 405-415.
- Mitterer, R. M., 1971. Influence of natural organic matter on  $\text{CaCO}_3$  precipitation In: Bricker, O. P. (ed) *Carbonate Cements*. The Johns Hopkins Press, Baltimore, Maryland, 252-258.
- Morse, J. W., 1974. Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. V: Effects of natural inhibitors and the position of the chemical lysocline. *Am. J. Sci.* 274, 638-647.
- Morse, J. W., 1983. The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation. In: Reeder, R. J. (ed) *Reviews in Mineralogy*, 11, 227-264. BookCrafters, Celsea, Michigan.
- Morse, J. W., Arvidson, R. S., 2002. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews*, 58, 51-84.
- Mugge, O., 1928. Veber die entstehung faseriger minerale und ihrer aggregations formen. *Nenes Jb. Min. Beil. Bed.*, 58, 303-348.
- Nabarro, F. R. N., 1967. Steady state diffusional creep. *Philosophical Magazine*, 16, 231-237.
- Nicolas, A., Poirier, J. P., 1976. Crystalline plasticity and solid state flow in metamorphic rocks. John Wiley and Sons edition.
- Oertel, G., Curtis, C. D., 1972. Clay-ironstone concretion preserving fabrics due to progressive compaction. *Bulletin of the Geological Society of America*, 83, 2597-2606.
- Paterson, M. S., 1973. Nonhydrostatic thermodynamics and its geologic applications. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 11, 355-389.

- Paterson, M. S., 1976. Some current aspects of experimental rock deformation. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A 283, 163-172.
- Pharr, G. M., Ashby, M. F., 1983. On creep enhanced by a liquid phase. *Acta Metallurgica*, 31, 129-138.
- Plummer, L. N., Wigley, T. M. L., Parkhurst, D. L., 1978. The kinetics of calcite dissolution in  $\text{CO}_2$  - water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm  $\text{CO}_2$ . *American Journal of Science*, 278, 179-216.
- Plummer L.N., Busenberg, E., 1982. The solubilities of calcite, aragonite, and vaterite in  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . *Geochimica Cosmochimica Acta* 46, 1011-1040.
- Potdevin, J.-L., 1984. Métamorphisme et tectonique dans les schistes lustrés à l'Est de Corte (Corse). 3<sup>ème</sup> partie: Déformation par dissolution cristallisation. Thèse de doctorat, Lyon I.
- Pokrovsky, O. S., Golubev, S. V., Schott, J., 2003. Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25°C and 1 to 50 atm p $\text{CO}_2$ . Submitted to the Special Issue of Chemical Geology on the Geochemical Aspects of de  $\text{CO}_2$  Sequestering.
- Raj, R., Ashby, M. F., 1971. On grain boundary sliding and diffusional creep. *Metallurgica Transactions*, 2, 1113-1128.
- Raj, R., Chyung, C. K., 1981. Solution-precipitation creep in glass ceramics. *Acta Metallurgica*, 29, 159-166.
- Raj, R., 1982. Creep in polycrystalline aggregate by matter transfer through a liquid phase. *Journal of Geophysical Research*, 87, 4731-4739.
- Ramsay, J. R., 1967. Folding and fracturing of rocks. Mc Graw-Hill, London.



- Reddy, M. M., Wang, K. K., 1980. Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions. I. Inhibition of magnesium ion at pH 8.8 and 25°C. *Journal of Crystal Growth*, 50, 470-480.
- Renard, F., Ortoleva, P., 1997a. Water film at grain-grain contacts: Debye-Huckel, osmotic model of stress, salinity and mineralogy dependence. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 61, 1963-1970.
- Renard, F., Ortoleva, P., Gratier, J.-P., 1997b. Pressure solution in sandstones: influence of clays and dependence on temperature and stress. *Tectonophysics*, 280, 257-266.
- Renard, F., 1997c. La déformation mécano-chimique dans la croûte supérieure terrestre. Thèse de doctorat, Grenoble.
- Renard, F., Park, A., Ortoleva, P., Gratier, J.-P., 1999. An integrated model for transitional pressure solution in sandstones. *Tectonophysics*, 312, 97-115.
- Renard, F., Gratier, J. P., Jamtveit, B., 2000. Kinetics of crack-sealing, intergranular pressure solution and compaction around active faults. *Journal Structural Geology*, 22, 1395-140.
- Renard, F., Dysthe, D. K., Feder, J., Bjørlykke, K., Jamtveit, B., 2001. Enhanced pressure solution creep rates induced by clay particles: Experimental evidence from salt aggregate. *Geophysical Research Letters*, 28, 1295-1298.
- Renard, F., Gundersen, E., Hellmann, R., Collombet, M., 2003. Effect of carbon dioxide sequestration on pressure solution creep rate in limestones. In preparation.
- Revil, A., 2001. Pervasive pressure solution transfer in a quartz sand. *Journal of Geophysical Research*, 106, 8665-8686.
- Rispoli, R., 1981. Stress fields about strike slip faults inferred from stylolites and tension gashes. *Tectonophysics*, 75, 29-36.

- Robin, P. Y., 1978. Pressure solution at grain to grain contacts. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 42, 1383-1389.
- Rutter, E. H., 1976. The kinetics of rock deformation by pressure solution. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 283, 203-219.
- Rutter, E. H., 1983. Pressure solution in nature, theory and experiment. *Journal of Geophysical Society of London*, 140, 725-740.
- Rutter, E. H., Wanten, P.H., 2000. Experimental study of the compaction of phyllosilicate-bearing sand at elevated temperature and with controlled porewater pressure. *Journal of Sedimentary Research*, 70, 107-116.
- Schutjens, P. M. T., 1991. Experimental compaction of quartz sand at low effective stress. *Journal of the Geological Society of London* 148, 527-539.
- Schutjens, P. M. T., Spiers, C. J., 1999. Intergranular pressure solution in NaCl: Grain-to-grain contact experiments under optical microscope. *Oil and Gas Technology* 54, 729-750.
- Siddans, A. W. B., 1976. Deformed rocks and their textures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A 283, 43-45.
- Sjoberg, E. L., 1978. Kinetics and mechanism of calcite dissolution in aqueous solutions at low temperatures. *Acta Univ. Stockholm, Contrib. Geol.* 332, 1-92.
- Skvortsova, Z. N., Traskin, V. Y., Bryukhanova, L. S., Shchukin, E. D., Pertsov, N. V., 1988. Influence of the surface-active medium on the stability of adhesive and cohesive boundaries in compositional materials. *Colloidnyi Journal*, 150, 167-170.
- Skvortsova, Z. N., Traskin, V. Y., Lopatina, L. I., Pertsov, N. V., 1994. Adsorption-induced decrease of the recrystallization creep rate. *Colloid Journal*, 56, 177-179.
- Sorby, H. C., 1865. On impressed limestone pebble, W. Yorks. *Geol. Soc.*, 4, 458-461.

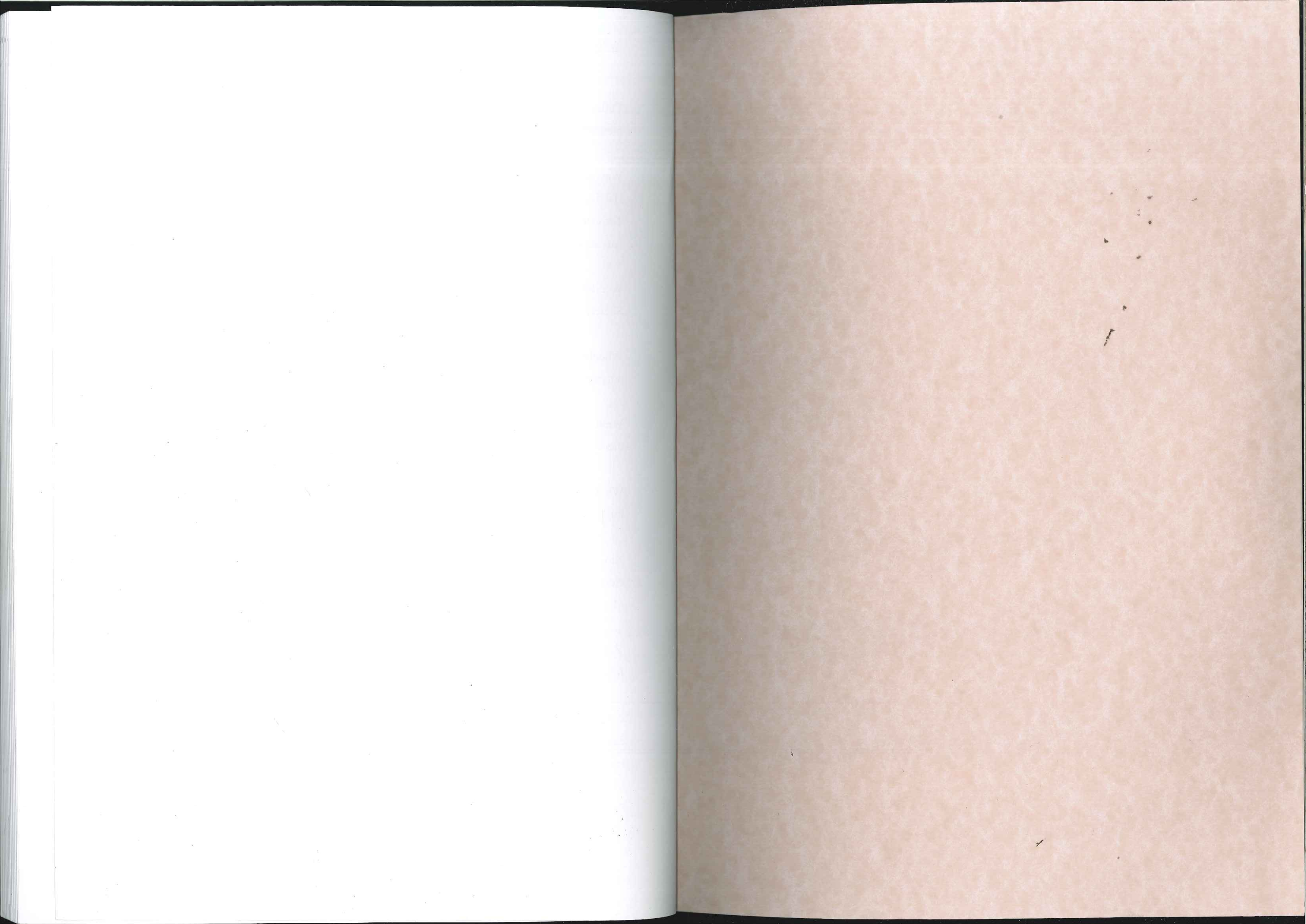


- Spiers, C. J., Schutjens, P. M. T., Brzesowsky, R. H., Peach, C. J., Leizenberg, J. L., Zwart, H. J., 1990. Experimental determination of constitutive parameters governing creep of rocksalt by pressure solution. In: *Deformation, Rheology, and Tectonics*, edited by R. J. Knipe, R.J., Rutter, E.H. vol. 54 of Geological Society Special Publication, 215-227.
- Spiers, C. J., Brzesowsky, R. H., 1993. Densification behaviour of wet granular salt: Theory versus experiment. *Seven Symposium of salt*, 1, 83-91.
- Sprunt, E. S., Nur, A., 1977. Experimental study of the effects of stress on solution rate. *Journal of Geophysical Research*, 82, 3013-3022.
- Stockdale, P. B., 1922. *Stylolites: Their nature and origin*. Indiana University Studies, Bloomington.
- Su, K., Ozanam, O., 1999. Rheological model for the Eastern argillites. Summary of status for the rheological studies (Meuse/Haute-Marne site). Internal Report D RP AGEM 99-061/A, ANDRA, Paris, France.
- Tada, R., Siever, R., 1986. Experimental knife-edge pressure solution of halite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 50, 29-36.
- Tada, R., Maliva, R., Siever, R., 1987. A new mechanism of pressure solution in porous quartzose sandstones. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 51, 2295-2301.
- Tarjesen, S. G., Erga, O., Thorsen, G., Ve, A., 1961. Phase boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids. *Chem. Engin. Sci.* 74, 277-288.
- Thury, M., Lalieux, P., Voinis, S., 2002. Progress and lessons learnt from ten years of NEA clay club initiatives. In: ANDRA (editor), *Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Wastes Confinement*. ANDRA, Reims.
- Tullis, T. E., Wood, D. S., 1975. Correlation of finite strain from both reduction bodies and preferred orientation of mica in slate from Wales. *Bulletin of the Geological Society of America*, 86, 632-638.

- Tullis, T. E., Horowitz, E., Tullis, F., 1992. Flow laws of polyphase aggregates from end-member flow law. *Journal of Geophysical Research*, 97, 4579-4586.
- Wawersik, W. R., Franklin, M. O. Jr., Rudnicki, J. W., Ortoleva, P. J., Dove, P., Richter, F., Harris, J., Warpinski, N. R., Logan, J. M., Wilson, J. L., Pyrak-Nolte, L., Wong, T.-F., 2001. *Terrestrial Sequestration of CO<sub>2</sub>: An Assessment of Research needs*, volume 43, chapter Advances in Geophysics. Academic Press, New York.
- Weertmant, J., 1968. Dislocation climb theory of steady state creep. *Transactions of American Society of Metals*, 61, 681-694.
- Wheeler, J., 1992. Importance of pressure solution and coble creep in the deformation of polymineralic rocks. *Journal of Geophysical Research*, 97, 4579-4586.
- Weyl, P.K., 1959. Pressure solution and the force of crystallization – a phenomenological theory. *Journal of Geophysical Research*, 69, 2001-2025.
- Weyl, P. K., 1965. The solution behavior of carbonate materials in seawater. EPR Publications 428, Shell Development Corporation, 1-59.
- Xin, X. J., Jayaraman, P., Jiang, G., Wagoner, R. H., Daehn, G.S., 2002. Explicit finite element method simulation of consolidation of monolithic and composite powders. *Metallurgical and Materials Transactions*, 33, issue 8, 2649-2658.
- Zahid, M., 2001. *Duktile Gesteinsdeformation durch zeitabhaengige Kataclase*, Phd Thesis. Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany.
- Zang, X., Salemans, J., Peach, C. J., Spiers, C. J., 2002. Compaction experiments on wet calcite powder at room temperature: evidence for operation of intergranular pressure solution. In: de Meer, S., Drury, M. R., de Bresser, J. H. P. & Pennock, G. M. (eds) *Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics: Current States and Future Perspectives*. Geological Society, London, Special Publications, 200, 29-3.









**THESE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I  
EN COTUTELLE AVEC L'UNIVERSITE DE MOSCOU**

*Titre de l'ouvrage:*

**ETUDES EXPERIMENTALES DE LA DEFORMATION  
DES ROCHES CARBONATES PAR DISSOLUTION CRISTALLISATION SOUS CONTRAINTE**

*Auteur:*

**Sergey ZUBTSOV**

*Etablissement:*

**Observatoire de Grenoble  
Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique  
Laboratoire de Mécanique et Physico-chimie des Solides, Université de Moscou**

**RESUME**

La première partie de ce travail concerne l'étude expérimentale et la modélisation de la déformation de roches polyminérales par le mécanisme de dissolution cristallisation sous contrainte. Nous avons effectué une série d'expériences de compaction d'aggrégats contenant de la calcite et de la halite en proportions variées. Dans ces aggrégats, la halite est un minéral «mou» (soluble) qui se déforme facilement et la calcite est un minéral «dur» (peu soluble) qui ne se déforme pas à l'échelle de temps de l'expérience. Nous avons trouvé que la vitesse de déformation des aggrégats de ce type dépend beaucoup de la proportion relative des minéraux dans le mélange. Une augmentation de la proportion de grains «durs» diminue la résistance à la déformation de l'aggrégat. En particulier, la vitesse maximale de compaction n'est pas obtenue pour un aggrégat contenant 100% de halite. La compaction est 24% plus rapide pour un mélange contenant entre 45% et 75% de halite. Cela indique une compétition entre deux mécanismes au niveau des contacts intergranulaires: d'une part la dissolution sous contrainte aux contacts des grains, et d'autre part la cicatrization de ces contacts qui inhibe cette dissolution. Les grains de calcite augmentent la vitesse de dissolution par prévention du deuxième processus. Cet effet peut être quantifié par un seul paramètre extrait des expériences, et qui décrit l'efficacité de la dissolution cristallisation aux différents contacts intergranulaires. Les roches naturelles sont souvent polyminérales et contiennent des proportions variables de minéraux solubles ou insolubles. Ces résultats indiquent donc que la vitesse de déformation des roches par dissolution cristallisation dépend beaucoup de la proportion de chaque minéral. La déformation de roches monominérales par ce mécanisme peut être plus lente que la déformation de roches polyminérales parce que la cicatrization des contacts peut avoir lieu si des grains voisins ont la même minéralogie. Ce résultat est important pour la compréhension de la rhéologie des roches de la croûte supérieure terrestre. Nos études montrent, par exemple, qu'une gouge polyminérale peut se déformer plus vite qu'une gouge monominérale ayant initialement une même distribution de taille des grains.

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons réussi les premières expériences de poinçonnement de monocristaux de calcite en présence de fluide. Deux types d'expériences ont été effectués. La vitesse observée de déformation de la calcite est de deux ordres de grandeur plus élevée que l'on prévoyait théoriquement, sur la base de données sur la cinétique de déformation de la halite dans le même type d'expérience, et en prenant en compte la différence de solubilité entre ces deux minéraux. Cet effet peut être expliqué par le développement des microfissures dans la calcite au contact du poinçon. Ce processus doit avoir lieu dans la nature (bassins sédimentaires, gouges) avec une grande variété de vitesses selon la contrainte, la composition du fluide et la densité de microfissures. La présence des microfissures pourrait notamment augmenter la vitesse de dissolution cristallisation dans des failles actives après les tremblements de la terre à cause de la création de nouvelles surfaces et de nouveaux contacts incluant des réseaux de microfissures. Cela pourrait expliquer la déformation par fluage rapide observée après un tremblement de terre.

Ces résultats peuvent être appliqués au comportement des roches de stockage de déchets radioactifs. Le but de ce stockage est de diminuer les flux éventuels des radionucléides vers la biosphère. Les roches du site de la Meuse, où un laboratoire de recherche sur le stockage des déchets radioactifs est proposé, comprennent de la calcite et sont donc susceptibles de déformation par dissolution cristallisation. Les résultats de nos études sont importants pour la compréhension de la déformation de ces roches de stockage dans la mesure où il apparaît que la déformation de ces roches peut être beaucoup plus rapide qu'on le croyait auparavant. Un autre domaine auquel peuvent s'appliquer nos résultats est la séquestration du CO<sub>2</sub> dans d'anciens réservoirs calcaires. La présence de CO<sub>2</sub> dans les pores acidifie le fluide, ce qui augmente la vitesse des interactions fluide-calcite (par augmentation de la solubilité de la calcite et par augmentation de la cinétique de dissolution/précipitation). Nos études confirment que la vitesse de déformation de la calcite par dissolution cristallisation est augmentée d'un facteur proportionnel à l'augmentation de solubilité selon les solutions.

**MOT-CLES**

Calcite, compaction, stockage des déchets nucléaires, diagenèse, dissolution cristallisation sous contrainte, fluide, poinçonnement, roche polyminérale.